

PRIX



THÉORIES MÉCANIQUES

(HYDRODYNAMIQUE — ACOUSTIQUE)

Y. ROCARD

VIII

RECHERCHES SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DES LIQUIDES

(DEUXIÈME PARTIE)

LA PROPAGATION

ET LA

DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

PAR

J. YVON

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Professeur au Lycée Henri IV



PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

1937





ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



René AUDUBERT

Directeur de Laboratoire à l'Ecole
des Hautes Etudes
ÉLECTROCHIMIE THÉORIQUE

J. P. BECQUEREL

Professeur au Museum d'Histoire Naturelle
**OPTIQUE ET MAGNÉTISME
AUX TRÈS BASSES TEMPÉRATURES**

G. BERTRAND

Membre de l'Institut
Professeur à l'Institut Pasteur
CHIMIE BIOLOGIQUE

L. BLARINGHEM

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE VÉGÉTALE

Georges BOHN

Professeur à la Faculté des Sciences
ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE

J. BORDET

Prix Nobel
Directeur de l'Institut Pasteur de Bruxelles
MICROBIOLOGIE

J. BOSLER

Directeur de l'Observatoire de Marseille
ASTROPHYSIQUE

Léon BRILLOUIN

Professeur au Collège de France
THÉORIE DES QUANTA

Louis de BROGLIE

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique

I. PHYSIQUE THÉORIQUE

II. PHILOSOPHIE DES SCIENCES

Maurice de BROGLIE

De l'Académie Française
et de l'Académie des Sciences

**PHYSIQUE ATOMIQUE
EXPÉRIMENTALE**

D. CABRERA

Directeur de l'Institut de Physique et Chimie
de Madrid

**EXPOSÉS SUR LA THÉORIE
DE LA MATIÈRE**

E. CARTAN

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

GÉOMÉTRIE

M. CAULLERY

Membre de l'Académie des Sciences
Professeur à la Faculté des Sciences

BIOLOGIE GÉNÉRALE

L. CAYEUX

Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France

GÉOLOGIE

A. COTTON

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

MAGNÉTO-OPTIQUE

Mme Pierre CURIE

Professeur à la Sorbonne
Prix Nobel de Physique
Prix Nobel de Chimie

**RADIOACTIVITÉ
ET PHYSIQUE NUCLÉAIRE**

Véra DANTCHAKOFF

Ancien Professeur à l'Université Columbia
(New-York)

Organisateur de l'Institut
de Morphogenèse Expérimentale
(Moscou Ostankino)

**LA CELLULE GERMINALE
DANS L'ONTOGENÈSE ET L'ÉVOLUTION**

E. DARMOIS

Professeur à la Sorbonne

CHIMIE-PHYSIQUE

K. K. DARROW

Bell Telephone Laboratories

CONDUCTIBILITÉS DANS LES GAZ

Arnaud DENJOY

Professeur à la Sorbonne

**THÉORIE DES FONCTIONS
DE VARIABLE RÉELLE**

J. DUESBERG

Recteur de l'Université de Liège

**BIOLOGIE GÉNÉRALE
EN RAPPORT AVEC LA CYTOLOGIE**

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE

B-S. Moharaj

ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

543

THÉORIES MÉCANIQUES
(HYDRODYNAMIQUE — ACOUSTIQUE)

Exposés publiés sous la direction de

Y. ROCARD

Maitre de Recherches

VIII

RECHERCHES SUR LA
THÉORIE CINÉTIQUE DES LIQUIDES

(DEUXIÈME PARTIE)

LA PROPAGATION
ET LA
DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

PAR

J. YVON

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Professeur au Lycée Henri IV



PARIS

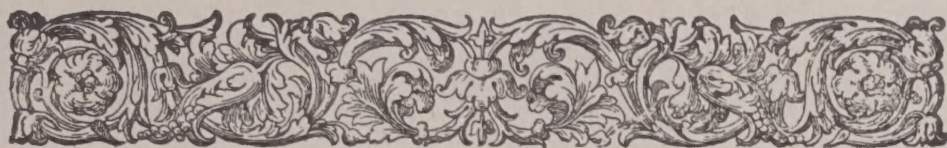
HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, Rue de la Sorbonne, 6

—
1937

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

COPYRIGHT 1937 BY LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN ET C^{ie},
PARIS.



INTRODUCTION

CETTE brochure est la suite du travail intitulé « Fluctuations en densité » publié précédemment dans la même collection. Les notations sont les mêmes. Ces deux mémoires ont pour but final l'étude théorique de la diffusion de la lumière par un fluide monoatomique en négligeant les changements de longueur d'onde. Un étape intermédiaire va d'abord être franchie par l'examen du problème de la réfraction.



CHAPITRE IV

THÉORIE CINÉTIQUE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE D'UN LIQUIDE MONOATOMIQUE NON POLAIRE THÉORIE DE LA RÉFRACTION

1. Hypothèses moléculaires. — Lorsqu'une onde lumineuse parcourt un gaz ou un liquide, toutes les molécules se polarisent et rayonnent en même temps ; une myriade d'ondes diffusées se superpose à l'onde incidente ; pour parvenir à des formules relatives à la diffusion macroscopique, ce qui est notre objet essentiel, il nous faut d'abord étudier en détail la propagation de ce système d'ondes à l'intérieur du fluide. Nous serons ainsi amenés naturellement à traiter le problème intermédiaire de la réfraction, avec une précision qui paraîtra au premier abord excessive, mais qui est nécessaire pour l'étude ultérieure de la diffusion. Comme il a été dit dans l'introduction, nous nous plaçons ici au point de vue classique ; la théorie ondulatoire de l'action de la lumière sur un fluide n'a pas encore été abordée ; pour l'action sur une molécule isolée le lecteur se reportera au volume [9] du *Handbuch der Radiologie* ; pour des molécules simples et les problèmes que nous avons en vue, les hypothèses classiques sont suffisamment justifiées ; nous adopterons ces hypothèses telles que ; le progrès présenté par l'actuel exposé est ailleurs : il concerne la rigueur des déductions quant au rôle joué par la structure du liquide.

Pour sérier les difficultés, avant d'étudier l'effet d'une onde lumineuse, nous examinerons l'effet d'un champ électrique permanent, ce qui comporte le calcul de la constante diélectrique. Nous devons d'abord considérer l'action d'un tel champ sur une molécule fixe. Un schéma de ce phénomène a été donné par de Malleman [34] et lui a permis d'importants développements, principalement à propos du pouvoir rotatoire (voir aussi Boy [81]) : on néglige les

phénomènes électroniques et arrête la description des phénomènes au niveau atomique.

Soit un champ électrique permanent défini par le vecteur

$$\mathbf{E}(x, y, z) ;$$

plaçons dans ce champ un atome de manière que son centre soit au point de coordonnées x, y, z ; l'atome acquiert un moment électrique

$$(193) \quad \mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

qui ne dépend que du champ au point x, y, z , qui ne dépend pas de la variation de ce champ dans le voisinage, qui ne dépend donc pas en particulier des dérivées $\partial \mathbf{E}/\partial x$, $\partial \mathbf{E}/\partial y$, $\partial \mathbf{E}/\partial z$. L'atome est supposé non polaire, c'est-à-dire qu'il ne présente aucun moment électrique en l'absence de champ extérieur ; il est isotrope, c'est-à-dire qu'il ne comporte vis-à-vis de l'action du champ aucune direction privilégiée. Cette dernière hypothèse n'est d'ailleurs jamais rigoureusement satisfaite, comme le montre l'étude de la dépolarisation de la lumière diffusée par un gaz monoatomique [35] et, au point de vue théorique, les calculs quantiques relatifs à la dispersion (voir Placzek [9], en particulier p. 258).

Une fois polarisé, l'atome crée un champ électrique qui se superpose au champ initial ; pour le calculer on suppose le moment électrique localisé au centre de l'atome. Désignons maintenant par x_1, y_1, z_1 les coordonnées du point M_1 , par x_2, y_2, z_2 les coordonnées du point M_2 où l'on cherche ce champ, par r la distance de ces deux points, par P_x, P_y, P_z les composantes du moment, \mathbf{S} est le signe somme de Lamé ; la composante suivant l'axe Ox du champ cherché est

$$(194) \quad 3r^{-5}(x_2 - x_1)\mathbf{S}(x_2 - x_1)P_x - r^{-3}P_x ;$$

on remarquera que le même moment placé au point M_2 produit au point M_1 un champ égal au précédent. D'autres notations seront encore utiles. Désignons par \mathbf{u}_{12} , ou plus brièvement par \mathbf{u} , le vecteur unitaire dirigé suivant $M_1 M_2$. Les trois expressions (194) sont résumées dans l'expression vectorielle

$$(195) \quad r^{-3}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}] \quad (*),$$

(*) Le signe \times désigne le produit scalaire de deux vecteurs. Les vecteurs sont représentés en principe avec des caractères gras.

qui peut s'écrire aussi

$$(195 \text{ bis}) \quad r^{-3}(2\mathbf{P}_u - \mathbf{P}_v)$$

en désignant par \mathbf{P}_u la composante de \mathbf{P} suivant u et par \mathbf{P}_v la composante normale. Une notation encore plus concise est utile : on passe du vecteur moment au vecteur champ par une transformation linéaire, dont les coefficients ne dépendent que des points M_1 et M_2 , qu'il est commode de noter symboliquement

$$\mathbf{T}_{21};$$

le champ, résultat de la transformation, se note alors

$$(196) \quad \mathbf{T}_{21}\mathbf{P}.$$

Plaçons maintenant dans le champ électrique permanent une molécule rigide indéformable et immobile comportant K atomes non ionisés de centres respectifs M_1, M_2, \dots, M_K , de polarisibilités $\alpha_1, \dots, \alpha_K$; chacun d'eux est placé dans un champ électrique qui résulte du champ initial et du champ dû aux $K - 1$ autres atomes; ainsi le premier atome prend un moment

$$(197) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha_1(\mathbf{E}_1 + \sum_2^K \mathbf{T}_{1j}\mathbf{P}_j);$$

il y a K équations identiques, une par atome. On les résout par approximations successives : on considère les α comme des infiniments petits, on pose en première approximation

$$(198) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha_1\mathbf{E}_1$$

et on arrive à exprimer les \mathbf{P} en fonction du champ imposé et de la position des différents atomes. En particulier, dans un champ uniforme, la molécule prend un moment électrique

$$(199) \quad \Sigma \mathbf{P}_j = \mathbf{A}\mathbf{E}$$

qui est lié au champ extérieur par une transformation linéaire symbolisée par \mathbf{A} , qui dépend de l'orientation de la molécule et de sa structure.

Plaçons enfin dans le champ électrique permanent un grand nombre N de molécules; pour en faire un fluide réel nous devons supposer que ces molécules se meuvent, tournent et vibrent; nous pouvons admettre que les mouvements de translation sont assez lents pour ne rien modifier aux calculs de polarisation; quant aux mouvements de rotation et de vibration, ils sont au contraire assez rapides pour produire des phénomènes d'un ordre tout autre que

celui qui nous intéresse ; ces phénomènes constitueraient une manière d'effet Raman dans l'infrarouge, inobservable pour bien des raisons.

En principe le moment électrique de chaque molécule et de chaque atome se déduira d'un système d'équations analogue à (197) qui fera intervenir chaque atome du liquide. C'est ce qui n'a pas été fait dans les nombreux travaux théoriques sur la question qui se sont souciés de la structure moléculaire des fluides — cette critique s'applique aussi bien à l'électrostatique des liquides qu'à leur théorie optique —. On a cru pouvoir traiter chaque molécule d'un liquide comme si elle était placée dans un champ uniforme et comme si les charges électriques qui résultent de sa polarisation étaient localisées au voisinage de son centre de gravité. Ce sont là des simplifications qui sont valables dans un gaz peu comprimé, et, à la rigueur, comme nous l'admettrons, dans un liquide monoatomique, mais qu'il est excessif d'appliquer à un liquide pourtant simple comme le sulfure de carbone ou l'azote. Le calcul de l'anisotropie des molécules, d'après les formules actuelles et d'après les données sur la biréfringence magnétique ou électrique ou la dépolarisation de la lumière diffusée relatives aux liquides, appelle un certain scepticisme. On sait d'ailleurs que le sulfure de carbone vérifie mal les formules proposées pour la biréfringence magnétique (Goldet [36]) et que l'anisotropie calculée d'après la dépolarisation augmente beaucoup avec la température, ce qui est contraire à sa définition (Ramachandra Rao [37], Raman et Krishnan [38], Cabannes [2] p. 255).

Je me limiterai maintenant aux liquides monoatomiques ; il ne sera pas impossible de généraliser ensuite les résultats pour des liquides à molécules plus complexes : il faudra en même temps développer pour ce cas les problèmes posés dans le premier chapitre ; mais pourra-t-on se contenter de la statistique classique ?

2. Calcul de la constante diélectrique. — Numérotions les molécules du fluide de 1 à N ; elles sont toutes identiques, constituées chacune d'un seul atome, ont la même polarisibilité α . Dans un champ électrique imposé \mathbf{E} les polarisations $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N$ sont données par un système de N équations dont la première est

$$(200) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha(\mathbf{E}_1 + \sum_2^N \mathbf{T}_{1j} \mathbf{P}_j).$$

Reiche a indiqué dès 1915 dans deux mémoires [39] la méthode à suivre pour utiliser ces équations, mais cet auteur, arrêté par les difficultés d'ordre mathématique, en a limité l'application aux gaz peu denses. De Mallemann [40] semble avoir aussi entrepris des calculs du même genre, pas très rigoureux. Nous ferons mieux ici, en grande partie grâce à des notations plus faciles à lire, aussi parce que les équations intégrales qu'il faut résoudre sont devenues d'un traitement plus familier, enfin grâce à la concision que l'emploi des densités simultanées apporte au calcul des moyennes.

L'équation (200) se résout par rapport aux \mathbf{P} par approximations successives. On considère α comme un infiniment petit ; on pose donc en première approximation

$$(201) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha \mathbf{E}_1;$$

désignons par \mathbf{P}_1^k l'approximation d'ordre k ; on a

$$(202) \quad \mathbf{P}_1^{k+1} = \alpha(\mathbf{E}_1 + \Sigma \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2^k);$$

nous aurons à envisager dans le calcul des produits d'opérateurs tels que

$$\mathbf{T}_{12} \cdot \mathbf{T}_{23} \quad \mathbf{T}_{12} \cdot \mathbf{T}_{21}$$

que nous noterons pour abréger

$$\mathbf{T}_{123} \quad \mathbf{T}_{121};$$

ces opérateurs ne dépendent, le premier, que des points M_1, M_2, M_3 ; le second que des points M_1 et M_2 . On a ainsi pour solution une série entière en α :

$$(203) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathbf{P}_1 = & \alpha \mathbf{E}_1 + \alpha^2 \Sigma \mathbf{T}_{1J} \mathbf{E}_J + \alpha^3 (\Sigma \mathbf{T}_{1J1} \mathbf{E}_1 + \Sigma \Sigma \mathbf{T}_{1JK} \mathbf{E}_K) + \alpha^4 [\Sigma \mathbf{T}_{1J1J} \mathbf{E}_J \\ & + \Sigma \Sigma (\mathbf{T}_{1J1K} \mathbf{E}_K + \mathbf{T}_{1JK1} \mathbf{E}_1 + \mathbf{T}_{1JKJ} \mathbf{E}_J) + \Sigma \Sigma \Sigma \mathbf{T}_{1JKL} \mathbf{E}_L] + \dots; \end{aligned} \right.$$

les indices J, K, L peuvent prendre toutes les valeurs possibles sauf 1, de plus ils sont toujours distincts ; il en résulte que les sommes simples comportent $N - 1$ termes, les sommes doubles $(N - 1)(N - 2)$, les sommes triples $(N - 1)(N - 2)(N - 3)$. Nous allons maintenant déduire de cette égalité la valeur moyenne de \mathbf{P}_1 , soit \mathbf{P}_1 , lorsque les molécules prennent toutes les positions possibles, sauf la molécule 1 qui reste fixe ; il suffit pour cela de multiplier membre à membre par le coefficient de probabilité puis par $N d\omega_{23} \dots N dX_{12} \dots N$ et d'intégrer pour toutes les valeurs possibles des coordonnées et des vitesses ; tous les termes réunis sous

un même signe Σ ont la même valeur moyenne qui s'écrit aisément à l'aide des densités simultanées $\nu_1, \nu_{12}, \nu_{123}, \dots$. Il vient ainsi :

$$(204) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 P_1 &= \alpha \nu_1 E_1 + \alpha^2 \int \nu_{12} T_{12} E_2 d\omega_2 + \alpha^3 \left(\int \nu_{12} T_{121} E_1 d\omega_2 \right. \\ &\quad \left. + \int \nu_{123} T_{123} E_3 d\omega_{23} \right) + \alpha^4 \left[\int \nu_{12} T_{1212} E_2 d\omega_2 + \int \nu_{123} (T_{1213} E_3 \right. \\ &\quad \left. + T_{1231} E_1 + T_{1232} E_2) d\omega_{23} + \int \nu_{1234} T_{1234} E_4 d\omega_{234} \right] + \dots; \end{aligned} \right.$$

les intégrations sont étendues à tout le fluide. On remarquera que toutes les intégrales sont finies quoique T_{12} soit infini pour $r = 0$ parce que les densités $\nu_{12}, \nu_{123}, \nu_{1234}$ sont nulles dès que l'une au moins des distances r_{12}, r_{13}, \dots , devient inférieure au diamètre moléculaire. Nous avons P en fonction de E ; il est beaucoup plus avantageux d'avoir la disposition inverse; pour exprimer E en fonction de P il faut résoudre (204) par approximations successives, en posant en première approximation

$$E_1 = P_1 / \alpha.$$

Il vient, en ordonnant les termes,

$$(205) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 \alpha E_1 &= \nu_1 P_1 - \alpha \int \nu_{12} T_{12} P_2 d\omega_2 - \alpha^2 \left[\int \nu_{12} T_{121} P_1 d\omega_1 + \int (\nu_{123} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) T_{123} P_3 d\omega_{23} \right] - \alpha^3 \left\{ \int \nu_{12} T_{1212} P_2 d\omega_2 + \int [\nu_{123} T_{1231} P_1 \right. \\ &\quad \left. + (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_1} \nu_{12} \nu_{13}) T_{1213} P_3 + (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) T_{1232} P_2] d\omega_{23} + \int (\nu_{1234} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{234} - \frac{1}{\nu_3} \nu_{123} \nu_{34} + \frac{1}{\nu_2 \nu_3} \nu_{12} \nu_{23} \nu_{34}) T_{1234} P_4 d\omega_{234} \right\} - \dots \end{aligned} \right.$$

Considérons maintenant un milieu continu fictif où la polarisation par unité de volume serait

$$\nu_1 P_1;$$

dans ce milieu le champ électrique E est la somme du champ imposé E et du champ dû à la polarisation, soit au point M_1

$$(206) \quad \int \nu_2 T_{12} P_2 d\omega_2;$$

comme on le remarque dans la théorie élémentaire des milieux polarisés, le volume où a lieu l'intégration doit être soigneusement précisé : c'est tout le volume du fluide duquel on a retranché une

alvéole infiniment petite centrée sur le point M_1 ; la valeur de l'intégrale dépend de la forme de l'alvéole et il faut choisir une alvéole cylindrique allongée dont les génératrices soient parallèles au vecteur P_1 . Nous désignerons cette intégrale par

$$\int_c \nu_2 \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2;$$

le champ moyen est donc

$$(207) \quad \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1 + \int_c \nu_2 \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2$$

et, toujours d'après les propriétés des milieux polarisés, il vérifie les relations

$$(208) \quad \text{rot } \mathbf{E}_1 = 0 \quad \text{div}(\mathbf{E}_1 + 4\pi\nu_1 \mathbf{P}_1) = 0;$$

le champ \mathbf{E} est donc identique au champ de la théorie élémentaire. Il est avantageux de considérer une intégrale analogue à (206) pour laquelle l'alvéole, au lieu d'être cylindrique, soit sphérique, et naturellement toujours très petite; je désigne cette intégrale par

$$(209) \quad \int_s \nu_2 \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2.$$

Le champ défini par cette intégrale est lié au champ défini par (206) à l'aide de la relation classique

$$(210) \quad \int_s \nu_2 \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2 = \int_c \nu_2 \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2 + \frac{4}{3} \pi \nu_1 \mathbf{P}_1,$$

qui nous permet de faire apparaître dans (205) le champ moyen \mathbf{E} au lieu du champ imposé \mathbf{E} , en s'aidant encore de l'identité

$$\int \nu_{12} \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2 = \int_s \nu_{12} \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2,$$

puisqu'il importe peu ici qu'il y ait alvéole ou non. Il vient donc

$$(211) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 \alpha \mathbf{E}_1 &= \nu_1 \mathbf{P}_1 - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu_1^2 \mathbf{P}_1 - \alpha \int_s (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{T}_{12} P_2 d\omega_2 \\ &- \alpha^2 \left[\int \nu_{12} \mathbf{T}_{121} P_1 d\omega_1 + \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{T}_{123} P_3 d\omega_{23} \right] \\ &- \alpha^3 \left\{ \int \nu_{12} \mathbf{T}_{1212} P_2 d\omega_2 + \dots \right\} - \dots \end{aligned} \right.$$

Nous avons vu [équation (67)] que ν_{12} peut se représenter par une série entière en $1/N$, il en est de même des autres densités simul-

tanées ; ici les termes en $1/N$ sont à négliger, il faut limiter chaque série au premier terme. Il en résulte que

$$\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$$

s'annule dès que la distance r_{12} est grande, devant les dimensions moléculaires. La première intégrale du second membre, étendue en principe à tout le fluide, sauf l'alvéole sphérique centrée sur M_1 , est en réalité limitée à une zone de quelques angströms de diamètre centrée sur M_1 ; je vais montrer qu'il en est de même de toutes les intégrales du second membre, c'est-à-dire que l'équation (211) ne fait intervenir les propriétés du milieu polarisé que dans le voisinage immédiat du point M_1 ; c'est ce qui fait la supériorité de cette équation sur (204) ou (205).

Considérons

$$(212) \quad \int \nu_{12} \mathbf{T}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 ;$$

d'après (195 bis), on a

$$\mathbf{T}_{121} \mathbf{P} = r^{-6} (4\mathbf{P}_u + \mathbf{P}) ,$$

l'intégrale envisagée est limitée pratiquement à une petite zone entourant M_1 , cette fois-ci parce que le facteur r^{-6} diminue rapidement quand M_2 s'écarte de M_1 . Considérons maintenant

$$(213) \quad \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{T}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} ;$$

si M_2 et M_3 s'écartent en même temps de M_1 , la parenthèse est nulle ; si M_3 s'écarte seul, il en est de même ; si M_2 s'écarte seul, la parenthèse vaut

$$(214) \quad \nu_2 \nu_{13} - \nu_1 \nu_2 \nu_3 ,$$

elle n'est pas nulle, mais en même temps \mathbf{T}_{123} diminue à peu près comme r_{12}^{-6} , si bien qu'ici encore le domaine d'intégration est pratiquement restreint à une zone très petite. On arriverait, plus ou moins facilement, au même résultat pour les intégrales suivantes.

En définitive les équations (211) et (208) contiennent toute la théorie moléculaire des fluides polarisables ; cette théorie concerne seulement les phénomènes proportionnels au champ imposé et laisse de côté des phénomènes comme l'électrostriction ; les équations sont valables que le fluide soit ou non en équilibre thermo-

dynamique, elles s'appliquent aussi bien à un fluide homogène qu'à un fluide aussi hétérogène qu'on voudra.

Imaginons en particulier que le fluide soit homogène au voisinage du point M_1 ; ν est alors constant, les densités simultanées ne dépendent plus que des positions relatives des points M_1, M_2, M_3, \dots nous supposons aussi le fluide isotrope dans la même région, il s'agit par exemple d'un fluide ordinaire, peu compressible, en équilibre dans le champ de pesanteur, nous supposons enfin que dans cette région le champ de vecteurs défini par \mathbf{P} est uniforme, il en est de même du champ défini par \mathbf{E} et (211) devient une simple relation de proportionnalité

$$(215) \quad \nu \alpha \mathbf{E} = \left\{ \nu - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu^2 - \alpha \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{T}_{12} d\omega_2 - \dots \right\} \mathbf{P}.$$

Les opérateurs deviennent après intégration de simples scalaires; il est facile de vérifier que

$$(216) \quad \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{T}_{12} d\omega_2 = 0$$

$$(217) \quad \int \nu_{12} \mathbf{T}_{121} d\omega_2 = 8\pi \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} dr$$

$$(218) \quad \left\{ \begin{aligned} \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{T}_{123} d\omega_{23} &= \int (\nu_{123} \\ &- \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23}; \end{aligned} \right.$$

(216) est nul à cause de l'isotropie; r représente la distance $M_1 M_2$, r' représente la distance $M_2 M_3$, θ est l'angle de ces deux segments.

La constante diélectrique ϵ est définie par

$$(219) \quad 4\pi \nu \mathbf{P} = (\epsilon - 1) \mathbf{E};$$

elle est donc donnée en fonction de la structure moléculaire du fluide par l'équation

$$(220) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{4\pi \alpha \nu^2}{\epsilon - 1} &= \nu - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu^2 - 8\pi \alpha^2 \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} dr - \alpha^2 \int (\nu_{123} \\ &- \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23}; \end{aligned} \right.$$

je discuterai ce résultat en même temps que le résultat équivalent qui sera obtenu en optique.

3. La polarisation d'une molécule soumise à une onde lumineuse.

— Nous laissons encore de côté ici toute molécule de structure compliquée. La molécule que nous considérons comporte au point de vue optique un électron de charge e qui gravite au voisinage d'un centre fixe de charge $-e$. Nous ferons appel pour étudier l'action de l'onde lumineuse sur cette molécule uniquement à l'électromagnétisme classique; nous pouvons négliger la mécanique ondulatoire parce que nous n'avons pas besoin d'une image exacte des vibrations intramoléculaires : nous ne nous occupons pas des phénomènes d'émission, d'absorption, de changement de fréquence par diffusion.

Rappelons tout d'abord les lois du rayonnement d'un électron ; un électron se trouve à l'instant t au point M , il a une vitesse \mathbf{v} , une accélération γ ; on calcule le champ électrique \mathbf{E} en un point M_1 ; la distance $r_0 = MM_1$ est grande devant le rayon de l'électron ; \mathbf{u}_0 est le vecteur unitaire dirigé suivant MM_1 ; a est l'inverse de la vitesse de la lumière dans le vide ; le champ est donné à l'instant $t + ar_0$ par la formule

$$(221) \quad \mathbf{E}/e = r_0^{-2}\mathbf{u}_0 + ar_0^{-2}[3\mathbf{u}_0(\mathbf{u}_0 \times \mathbf{v}) - \mathbf{v}] + a^2r_0^{-1}[\mathbf{u}_0(\mathbf{u}_0 \times \gamma) - \gamma]$$

qui néglige la relativité.

L'électron gravite au voisinage du centre fixe M_2 de la molécule à laquelle il appartient ; posons

$$\mathbf{P} = e\overrightarrow{M_2M},$$

on a

$$d\mathbf{P}/dt = e\mathbf{v} \quad d^2\mathbf{P}/dt^2 = e\gamma;$$

considérons que M_2M est infiniment petit devant M_1M_2 si nous prenons le point M_1 hors de la molécule et si nous admettons, ce qui est arbitraire, que M_2M est petit devant le diamètre moléculaire; nous négligerons donc dans (221) les termes de degré supérieur à 1 vis-à-vis de M_2M et de ses dérivées. Posons

$$r = M_1M_2 \quad \mathbf{u} = \overrightarrow{M_2M_1}/r;$$

à l'approximation indiquée on a

$$r_0 = r - \mathbf{u} \times \mathbf{P}/e$$

$$\mathbf{u}_0 = \mathbf{u}(1 + \mathbf{u} \times \mathbf{P}/er) - \mathbf{P}/er$$

et

$$(222) \quad \mathbf{E} = eur^{-2} + r^{-3}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}] + ar^{-2}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times d\mathbf{P}/dt) - d\mathbf{P}/dt] + a^2r^{-1}[\mathbf{u}(\mathbf{u} \times d^2\mathbf{P}/dt^2) - d^2\mathbf{P}/dt^2];$$

ce champ est calculé à l'instant $t + ar_0$, mais avec l'approximation adoptée, il a exactement la même expression pour l'instant $t + ar$. Il suffit d'en retrancher le champ électrostatique

$$- e\mathbf{u}r^{-2}$$

dû au centre de la molécule pour obtenir le champ électrique résultant produit par celle-ci.

Pour les applications, nous devons considérer \mathbf{P} comme une fonction périodique simple du temps. Nous désignerons sa pulsation par p/a ; $p/2\pi$ est alors le nombre d'ondes par cm du rayonnement dans le vide. Adoptons pour représenter les fonctions périodiques simples la notation par imaginaires; \mathbf{P} est de la forme

$$\mathbf{P}_0 \exp(ipt/a)$$

où \mathbf{P}_0 est un vecteur à composantes imaginaires en général. On a alors

$$\begin{aligned} a d\mathbf{P}/dt &= ip\mathbf{P} \\ a^2 d^2\mathbf{P}/dt^2 &= -p^2\mathbf{P}; \end{aligned}$$

d'autre part, la valeur de \mathbf{P} à l'instant $t - ar$ se déduit de sa valeur à l'instant t par la relation

$$\mathbf{P}(t - ar) = \mathbf{P}(t) \exp(-ipr).$$

Le champ électrique résultant dû à la molécule, toujours calculé au point M_1 , mais maintenant à l'instant t , a donc pour expression

$$(223) \quad \mathbf{E} = r^{-3}(1 + ipr - p^2r^2) \exp(-ipr)[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}] + 2p^2r^{-1} \exp(-ipr)\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P});$$

ce résultat présente l'intérêt de pouvoir se mettre sous une forme opératorielle analogue à celle adoptée en (196) pour l'électrostatique; (223) peut s'écrire

$$(224) \quad \mathbf{E} = \mathbf{R}_{21}\mathbf{P};$$

\mathbf{R}_{21} est le symbole d'une transformation linéaire à coefficients imaginaires, qui ne dépend que des coordonnées de M_1 et de M_2 et du paramètre n et qui fait correspondre le vecteur \mathbf{E} au vecteur \mathbf{P} .

Examinons maintenant comment le moment électrique \mathbf{P} de la molécule est lié au champ électrique dans lequel elle se trouve placée. On admet que l'électron vibre en l'absence d'actions extérieures avec une fréquence propre que nous désignerons par $p_0/2\pi a$. On admet que l'on peut confondre le champ électrique imposé qui agit sur l'électron localisé au point M avec sa valeur au même ins-

tant au point M_2 , ce qui revient à admettre que la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant les dimensions moléculaires. Dans ce qui suit le champ électrique de l'onde incidente au point M_2 est désigné par \mathbf{E} .

Le moment électrique \mathbf{P} de la molécule est lié à ce champ par l'équation différentielle

$$(225) \quad \mu d^2 \mathbf{P} / dt^2 + \mu a^{-2} p_0^2 \mathbf{P} - \frac{2}{3} e^2 a^3 d^3 \mathbf{P} / dt^3 = e^2 \mathbf{E},$$

où μ est la masse de l'électron où le second terme représente la force élastique qui retient l'électron au voisinage du centre de la molécule et où le troisième terme représente la force amortissante due au rayonnement émis suivant la théorie classique. Supposons que \mathbf{E} corresponde à une radiation monochromatique de pulsation pa ; le mouvement de l'électron résulte de la superposition de vibrations propres, de pulsation $p_0 a$ et de vibrations forcées de pulsation pa . Nous devons considérer que les premières sont éteintes par l'amortissement ; seules subsistent les secondes, ce qui donne

$$(226) \quad \mathbf{P} = e^2 a^2 \mathbf{E} / [\mu(p_0^2 - p^2) + \frac{2}{3} i e^2 a^2 p^3]$$

en adoptant les notations imaginaires.

Nous supposons encore que p et p_0 sont très différents, autrement dit la radiation incidente a une fréquence très différente de la fréquence d'absorption de la molécule, l'amortissement des vibrations est donc très faible. Comme cet amortissement est représenté dans (226) par le terme imaginaire pur, nous pouvons considérer celui-ci comme très petit devant le précédent, et écrire

$$(227) \quad \mathbf{P} = \left\{ e^2 a^2 / \mu(p_0^2 - p^2) - \frac{2}{3} i p^3 [e^2 a^2 / \mu(p_0^2 - p^2)]^2 \right\} \mathbf{E}.$$

Posons

$$(228) \quad \alpha_0 = e^2 a^2 / \mu(p_0^2 - p^2) ;$$

nous devons admettre que p_0 , qui donne la seule fréquence de vibration propre de notre molécule, correspond à des radiations ultraviolettes ; comme, au point de vue expérimental, la seule lumière incidente intéressante est visible, α_0 est positif.

Le moment est d'après (227)

$$(229) \quad \mathbf{P} = \alpha_0 \left(1 - \frac{2}{3} i \alpha_0 p^3 \right) \mathbf{E}$$

ou, comme en électrostatique,

$$(230) \quad \mathbf{P} = \alpha \mathbf{E},$$

mais ici α est un paramètre imaginaire, donné par

$$(231) \quad \alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{2}{3} i \alpha_0 p^3\right).$$

4. Calcul de l'indice de réfraction. — Les calculs du présent paragraphe ressemblent beaucoup à ceux du paragraphe 2, aussi ne seront-ils que résumés.

Considérons N molécules fixes, identiques à la molécule isolée que nous venons d'étudier, soumises à l'action d'une onde lumineuse monochromatique dont le champ électrique est le vecteur

$$\mathbf{E}(x, y, z, t);$$

chaque molécule acquiert un moment électrique de même fréquence que l'onde lumineuse ; les différents moments sont liés par un système de N équations dont la première peut s'écrire, pour l'instant t .

$$(232) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha(\mathbf{E}_1 + \sum_2^N \mathbf{R}_{1j} \mathbf{P}_j).$$

Supposons maintenant que les N molécules appartiennent à un fluide ; elles sont animées de mouvements plus ou moins complexes. Comme nous nous occupons seulement de molécules monoatomiques, ces mouvements sont uniquement des mouvements de translation, à l'exclusion de mouvements de rotation.

De ces mouvements résultent deux complications : 1° un léger étalement de la fréquence de l'onde incidente, qui se réduirait à l'effet Döppler et Fizeau si le mouvement des molécules était à peu près uniforme. Ce changement de fréquence a été mis en évidence expérimentalement dans l'étude de la structure fine de la raie Rayleigh de diffusion des liquides : voir à ce sujet L. Brillouin [18]. Je néglige ici ce phénomène ; 2° une différence entre la position occupée à l'instant t par une molécule et sa position à l'instant $t - ar$; (232) n'est alors plus valable en toute rigueur pour le calcul des interactions moléculaires. Mais il faut remarquer que l'espace parcouru par une molécule pendant l'intervalle de temps ar n'est appréciable, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente, dans un gaz ordinaire

que si la distance r dépasse 1 cm, dans un liquide ordinaire que si elle dépasse 1 m. Vu d'une distance de 1 cm ou de 1 m. un tel milieu apparaît comme continu, les molécules se succèdent les unes aux autres à la même place ; si nous commettons une erreur en appliquant (232) aux fluides, cette erreur porte non pas sur le calcul des moments, mais sur le numérotage des termes de l'équation qui correspondent aux grandes distances, ce qui est évidemment sans importance. Nous supposons bien entendu désormais que le fluide est en équilibre thermodynamique.

Ceci dit, le calcul des moments dans un fluide s'effectue comme en électrostatique : il suffit de remplacer l'opérateur \mathbf{T}_{12} par l'opérateur \mathbf{R}_{12} . On a ainsi :

$$(233) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha \mathbf{E}_1 + \alpha^2 \Sigma \mathbf{R}_{1j} \mathbf{E}_j + \alpha^3 (\Sigma \mathbf{R}_{1j1} \mathbf{E}_1 + \Sigma \Sigma \mathbf{R}_{1jk} \mathbf{E}_k) + \dots;$$

le moment moyen est donné par

$$(234) \quad \nu_1 \mathbf{P}_1 = \alpha \nu_1 \mathbf{E}_1 + \alpha^2 \int \nu_{12} \mathbf{R}_{12} \mathbf{E}_2 d\omega_2 + \dots;$$

le champ \mathbf{E} s'exprime en fonction du moment moyen par

$$(235) \quad \nu_1 \alpha \mathbf{E}_1 = \nu_1 \mathbf{P}_1 - \alpha \int \nu_{12} \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 - \dots.$$

On définit le champ électrique moyen

$$(236) \quad \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1 + \int_C \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2;$$

l'intégrale est étendue à tout le fluide, exception faite d'une alvéole extrêmement petite, cylindrique, de génératrices parallèles au vecteur \mathbf{P}_1 et centrée sur M_1 . Ce champ moyen vérifie les relations

$$(237) \quad \Delta(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) - \text{grad div}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) = a^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 + 4\pi \nu_1 \mathbf{P}_1)$$

ou

$$\Delta(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) - \text{grad div}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) = -p^2 a^2 (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 + 4\pi \nu_1 \mathbf{P}_1)$$

et

$$(238) \quad \text{div}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 + 4\pi \nu_1 \mathbf{P}_1) = 0;$$

le champ \mathbf{E} vérifie d'ailleurs

$$\Delta \mathbf{E} = -p^2 a^2 \mathbf{E} \quad \text{div} \mathbf{E} = 0$$

hors la région occupée par la source de lumière. Il est alors possible de supprimer \mathbf{E} des équations (237) et (238) qui prennent l'aspect

classique. Je crois qu'il est avantageux au point de vue pédagogique de considérer ces équations sous leur forme générale, contrairement à l'usage.

Il est utile de considérer aussi le champ électrique défini par

$$(239) \quad \mathbf{F}_1 = \int_S \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 ;$$

ici l'intégration est limitée à tout le fluide, duquel on a retranché une très petite alvéole sphérique centrée sur M_1 . On a l'identité

$$(240) \quad \int_S \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 = \int_C \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 + \frac{4}{3} \pi \nu_1 \mathbf{P}_1.$$

On a donc, d'après (235),

$$(241) \quad \begin{aligned} \nu_1^2 \mathbf{E}_1 = \nu_1 \mathbf{P}_1 - \frac{4}{3} \pi \nu_1 \mathbf{P}_1 - \alpha \int_S (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 \\ - \alpha^2 \left[\int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_1 + \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} \right] - \dots \end{aligned}$$

Nous avons déjà rencontré une relation analogue en électrostatique, où l'opérateur \mathbf{T} tenait la place de l'opérateur \mathbf{R} . La relation de l'électrostatique ne faisait intervenir les propriétés du fluide et du champ électrique que dans le voisinage immédiat du point M_1 . Il en est de même en optique : la relation (241) ne fait intervenir les propriétés du fluide et de l'onde lumineuse qu'au voisinage du point M_1 . Cette particularité était due en électrostatique d'une part à la nature des facteurs tels que $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$, d'autre part à la rapide diminution de l'opérateur électrostatique avec la distance. A propos des phénomènes lumineux la même particularité est à attribuer d'une part encore à la présence de facteurs du genre $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$, d'autre part à l'existence dans l'opérateur \mathbf{R} , qui diminue moins vite avec la distance que l'opérateur \mathbf{T} , du facteur exponentiel.

Remarquons d'abord qu'aux petites distances nettement inférieures à la longueur d'onde l'opérateur \mathbf{R} peut être mis sous une forme maniable ; pr est alors petit ; on pose

$$\exp(-ipr) = 1 - ipr - \frac{1}{2} p^2 r^2 + \frac{1}{6} ip^3 r^3 + \dots,$$

et on obtient pour \mathbf{R} une expression sous forme de série entière en pr que l'on limite aux termes du 3^e ordre :

$$(242) \quad \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 = r^{-3} \left[\left(3 + \frac{1}{2} p^2 r^2 \right) \mathbf{u} (\mathbf{u} \times \mathbf{P}_2) - \left(1 - \frac{1}{2} p^2 r^2 + \frac{2}{3} ip^3 r^3 \right) \mathbf{P}_2 \right];$$

la partie principale est $\mathbf{T}_{12}\mathbf{P}_2$; les termes du premier ordre sont nuls ; les termes du troisième ordre ont la propriété remarquable de ne dépendre ni de la distance ni de l'orientation.

Dans la première intégrale de (241) nous pouvons confondre d'après (67) ν_{12} avec $\nu_1 \nu_2 a_{12}$; la différence $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ tend vers 0 quand la distance augmente ; cette valeur 0 est d'ailleurs atteinte pour les liquides ordinaires — laissons de côté pour le moment certains mélanges opalescents à structure presque colloïdale — bien avant que r soit égal à la longueur d'onde de la lumière. Pour évaluer cette première intégrale il est donc naturel d'adopter (242). Pour simplifier nous supposons que le fluide est homogène et isotrope et que le moment électrique moyen se propage suivant l'onde plane

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_0 \exp (ip'x_1),$$

ce qui permet de représenter la différence

$$\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1$$

sous forme d'une série entière en p' . p' est du même ordre de grandeur que p . Il vient

$$\begin{aligned} \int (\nu_{12} - \nu^2) \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 &= \frac{2}{3} [(p^2 - p'^2/5) \int (\nu_{12} - \nu^2) r^{-1} d\omega_2 \\ &\quad + ip^3 \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2] \mathbf{P}_1 ; \end{aligned}$$

dans le terme imaginaire pur figure l'intégrale d'Orsntein et Zernike.

Évaluons maintenant, pour un liquide homogène,

$$\int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 ;$$

choisissons une distance L telle que l'on ait

$$\nu_{12} = \nu^2 \quad \text{pour} \quad r > L ;$$

cette longueur est petite devant la longueur d'onde pour le cas des liquides usuels et des radiations visibles.

1° pour $r < L$ on a d'après (242), en négligeant les termes d'ordre supérieur à 3,

$$\int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 = 8\pi \mathbf{P}_1 \int_0^L \nu_{12} r^{-4} (1 + \frac{1}{3} p^2 r^2) dr + \dots$$

2° pour $r > L$ on a d'après la définition même

$$\mathbf{R}_{121}\mathbf{P}_1 = r^{-6}[(3 + 6ipr - p^2r^2 + 2ip^3r^3 - p^4r^4)\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}_1) + (1 + 2ipr - 3p^2r^2 - 2ip^3r^3 + p^4r^4)\mathbf{P}_1] \exp(-2ipr);$$

désignons par $d\omega_2$ l'élément d'angle solide de sommet M_1 ; on a

$$d\omega_2 = r^2 dr d\omega$$

et après calculs

$$\begin{aligned} \int \mathbf{R}_{121}\mathbf{P}_1 d\omega_2 = & - \int d\omega \left\{ \left| r^{-3}[(1 + 2ipr + 3p^2r^2 + \frac{1}{2}ip^3r^3)\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}_1) \right. \right. \\ & + \frac{1}{3}(1 + 2ipr - 5p^2r^2 - \frac{3}{2}ip^3r^3)\mathbf{P}_1] \exp(-2ipr) \Big|_L^\Lambda \\ & \left. + \frac{4}{3}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}]ip^3 \int_L^\Lambda r^{-1} \exp(-2ipr) dr \right\} \end{aligned}$$

Λ est la valeur de L quand M_2 atteint la frontière du fluide. Supposons maintenant que M_1 se trouve un peu loin de cette frontière, l'expression obtenue se simplifie et s'écrit

$$\begin{aligned} & \frac{4}{3}\pi L^{-3}(2 + 4ipL - 2p^2L^2 - ip^3L^3) \exp(-2ipL)\mathbf{P}_1 \\ & - \frac{1}{2}ip^3 \int \exp(-2ip\Lambda)[\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}_1) - \mathbf{P}_1] d\omega; \end{aligned}$$

sauf pour des points M_1 et des récipients choisis de manière exceptionnelle l'intégrale est négligeable; compte tenu du fait que L est petit il nous reste simplement

$$\frac{4}{3}\pi L^{-3}(2 + 2p^2L^2 - \frac{7}{3}ip^3L^3)\mathbf{P}_1.$$

En rassemblant les différents résultats obtenus nous pouvons donner de l'intégrale étudiée une expression indépendante de L

$$(243) \quad \int \nu_{12} R_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 = [8\pi \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} (1 + \frac{1}{3}p^2r^2) dr - \frac{28}{9}\pi ip^3 \nu^2] \mathbf{P}_1.$$

Sans pousser les calculs plus loin, la proposition énoncée relativement à (241) paraît suffisamment établie. En première approximation nous pouvons négliger dans (241) les termes en p^2, p^3, \dots , ce qui nous conduit en particulier à confondre α avec α_0 d'après (229); (241) est alors identique avec (215) que nous pouvons noter comme en (219)

$$(219) \quad 4\pi\nu\mathbf{P} = (\varepsilon - 1)\mathbf{E};$$

naturellement ε dépend de la fréquence par l'intermédiaire de α ou

α_0 . (237) et (238) deviennent alors respectivement, hors la source de lumière,

$$(244) \quad \Delta E = -p^2 a^2 \varepsilon E$$

$$\operatorname{div} E = 0,$$

nous avons obtenu dans la théorie moléculaire les équations classiques de la théorie électromagnétique de la propagation de la lumière dans les milieux transparents homogènes. En particulier la vitesse de propagation vaut

$$1/a\sqrt{\varepsilon}.$$

Il faut compléter les relations (219) et (243) par les conditions aux limites. On retombe sur les conditions classiques en supposant d'abord que la zone de passage qui sépare un milieu transparent d'un autre milieu analogue peut être assimilée à une discontinuité ; il suffit alors de tenir compte de la définition (236) du champ.

De ces conditions aux limites il résulte aisément que

$$\sqrt{\varepsilon}$$

est l'indice de réfraction du fluide par rapport au vide.

Assimiler la zone de passage entre deux fluides ou entre un fluide et le vide à une discontinuité n'est qu'une première approximation. Pour traiter rigoureusement des phénomènes relatifs aux zones de passage il faudrait utiliser les équations (237), (238) et remplacer (215) par (211). On sait que Bouhet [41] a montré de manière définitive que la lumière naturelle réfléchie sous l'incidence de Brewster par un liquide présente une légère ellipticité après réflexion. Cette ellipticité dépend certes de l'anisotropie des molécules du liquide, lorsqu'il s'agit de molécules extrêmement anisotropes comme celles des acides gras ; pour les liquides ordinaires elle paraît plutôt fonction de l'existence d'une couche de passage d'épaisseur non négligeable puisqu'elle est plus accusée avec le tétrachlorure de carbone, substance à molécules à peu près isotropes, qu'avec l'eau, l'alcool, le nitrobenzène. Nos équations devraient conduire à une théorie correcte du phénomène : malheureusement, les problèmes mathématiques relatifs à ces zones de passage me paraissent peu abordables.

Pour obtenir (215) nous avons négligé dans (241) des termes en p^2 , p'^2 , p^3 . Les termes en p^2 et p'^2 ont peu d'intérêt ; les termes en p^3 sont imaginaires purs. Conservés dans les calculs, ils conduisent

à une constante diélectrique ε imaginaire : ce qui veut dire que lors de la propagation d'une onde plane l'amplitude de l'onde varie au cours de la propagation ; il est facile de vérifier que cette variation est une diminution. Il y a une absorption, qui s'explique aisément et doit être attribuée aux pertes d'énergie qui accompagnent la diffusion de la lumière. Je ne calculerai pas le coefficient d'absorption maintenant, le calcul ferait double emploi avec celui qui sera donné plus loin après étude de l'intensité de la lumière diffusée.

5. Remarques sur la formule de Lorenz-Lorentz. — La constante diélectrique est donnée par la formule (220) qu'il est avantageux de transformer de manière à faire apparaître le rapport

$$(245) \quad \left\{ \begin{aligned} (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) &= \frac{4}{3} \pi \alpha \nu / [1 - 8 \pi \alpha^2 \nu^{-1} \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} dr \\ &- \alpha^2 \nu^{-1} \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} - \dots]. \end{aligned} \right.$$

Dans cette dernière formule ε est la constante diélectrique, c'est une fonction de la fréquence par l'intermédiaire de la polarisibilité α ; ν est la densité en nombre de molécules par cm^3 ; les densités simultanées ν_{12} et ν_{123} ont été définies en (55) et (56), l'élément différentiel $d\omega_{23}$ au chapitre I, 1 ; les distances r_1 r'_1 l'angle φ après (218) ; on confond ν_{12} avec $\nu_1 \nu_2 a_{12}$ d'après (67).

Le fluide est un corps pur, en équilibre, homogène, isotrope ; les molécules sont monoatomiques, non polaires.

Nous désignerons par ε_0 la valeur de ε pour une fréquence nulle. Dans le cas des fréquences lumineuses $\sqrt{\varepsilon}$ est l'indice de réfraction par rapport au vide.

Pour la commodité je représenterai le dénominateur du second membre par

$$1 - F ;$$

F est une série entière en α qui est rapidement convergente en raison de l'ordre de grandeur de α et que nous limitons avec une approximation suffisante aux seuls termes explicites en (245).

Keyes et Kirkwood [42] avaient déjà proposé une formule analogue à (245), valable seulement pour les gaz modérément comprimés et qu'on obtiendrait, à peu près, en limitant F à son premier terme.

Si on néglige complètement F il reste la relation

$$(246) \quad (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = \frac{4}{3} \pi \alpha \nu$$

bien connue sous le nom de formule de Lorenz-Lorentz et qui n'est qu'une généralisation de la formule plus ancienne de Clausius-Mossoti, écrite celle-ci seulement pour une fréquence nulle.

Désignons par V le volume moléculaire, nous l'exprimerons en cm^3 . Si la relation (246) était exacte, le paramètre

$$(247) \quad L = (\varepsilon - 1)V/(\varepsilon + 2)$$

serait indépendant de l'état physique du fluide, de la température et de la pression.

Un grand nombre d'exposés ont paru sur les propriétés de L . Qu'il me suffise de citer, en langue française, l'importante mise au point de Errera sur la polarisation diélectrique [43] et la publication de Cagniard [44] sur les variations du pouvoir inducteur spécifique des fluides, précieuse par son examen systématique de quelques liquides simples et sa critique de l'application de la théorie de Debye des gaz polaires aux liquides polaires.

Les fluides se séparent en deux classes : les fluides polaires, pour lesquels L_0 diminue assez rapidement quand la température augmente à volume constant et les liquides non polaires pour lesquels L ne subit que de faibles variations lors des changements de température et de pression. Aux fréquences lumineuses les liquides polaires se comportent d'ailleurs comme les autres.

L'intérêt de la formule (245) est de prévoir ces variations de L , mais il faut se limiter aux substances monoatomiques et, seulement à titre de comparaison, aux substances qui s'en rapprochent le plus. Les seules substances monoatomiques sur lesquelles les données expérimentales forment un ensemble utilisable sont l'hélium et l'argon. Les substances de comparaison pourront être l'hydrogène, l'azote, le tétrachlorure de carbone, le méthane. Le benzène, le sulfure de carbone, l'oxygène, le gaz carbonique sont trop anisotropes, l'eau a un fort moment électrique, l'hexane a une fausse simplicité qui dissimule les zig-zags de sa chaîne carbonée : ces substances ne sont pas à considérer.

L'argon a peut-être lui aussi un moment électrique. Watson, Gundra Rao et Ramaswamy [45] ont mesuré la constante diélectrique de l'argon gazeux à différentes températures et attribuent

à l'atome d'argon un moment électrique de $0,015 \cdot 10^{-18}$ c. g. s., c'est-à-dire 100 fois plus petit que celui de la molécule d'eau. Ce moment fait prévoir, d'après la théorie de Debye qui s'applique à un moment aussi faible, une augmentation de L_0 lors de la liquéfaction : c'est le phénomène inverse qui est observé, l'effet du moment est masqué par d'autres actions plus importantes. Nous pourrions négliger ce moment dans nos raisonnements.

A part le tétrachlorure de carbone, les substances qui ont retenu notre attention sont gazeuses à la température ordinaire. Les mesures d'indice de réfraction qui les concernent sont peu abondantes. A l'état gazeux les mesures ont été limitées à des pressions trop faibles, 10 atmosphères environ. Seul le gaz carbonique a été étudié sous des pressions élevées [46]. L'indice de réfraction de l'hélium liquide et celui de l'argon liquide ne sont pas connus : toutefois, comme à l'état gazeux ces substances ont une dispersion négligeable, il en est probablement de même à l'état liquide, ce qui nous permet de confondre l'indice avec la valeur correspondante de $\sqrt{\epsilon_0}$. Keesom [47] dit que l'hélium solide ne se distingue pas au sein de l'hélium liquide : ils sont l'un et l'autre très peu réfringents.

Nous devons donc nous contenter des données sur la constante diélectrique ϵ_0 . Pour l'hélium et l'argon ϵ_0 est connu à l'état gazeux normal par différentes mesures pas très concordantes. A l'état liquide ϵ_0 a été étudié pour l'hélium par Wolfke et Keesom [48] et pour l'argon par Lennan, Jacobsen et Wilhelm [49]. Il n'y a aucune mesure sur ces gaz comprimés.

Parmi les substances de comparaison, il faut surtout retenir l'azote qui a fait l'objet de nombreuses recherches : ϵ_0 a été mesuré sur le gaz comprimé par Tangl jusqu'à 100 atmosphères [50], par Bodareu jusqu'à 226 [51], par Uhlig, Kirkwood et Keyes jusqu'à 250 [52] et enfin par Michels, Jaspers et Sanders jusqu'à 1.000 atmosphères [53]. Des mesures sur l'azote liquide accompagnent celles relatives à l'argon [49].

Bodareu trouvait, à 23°, une légère augmentation de L_0 avec la pression, mais qui reste comprise dans les erreurs de mesure possibles. Pour 87 atm. les nombres de Bodareu donnent

$$L_0 = 4,37.$$

Les expériences [52] vont de 10 à 250 atmosphères. A une température donnée L_0 ne subit que des variations irrégulières, attri-

buables aux erreurs de mesure. A 0° ces variations ne dépassent pas 1 % ; à 100° elles n'atteignent pas 2 %. Les moyennes de L_0 sont les suivantes

$$\text{à } 0^\circ \quad L_0 = 4,51 \quad \text{à } 100^\circ \quad L_0 = 4,55.$$

Les mesures [53] partent de la pression atmosphérique, mais ne paraissent présenter une régularité comparable à celle des mesures [52] qu'à partir d'une vingtaine d'atmosphères. Quelle que soit la température, qui a varié de 25° jusqu'à 150°, on a finalement

$$L_0 = 4,35$$

dans tout le domaine de pression étudié.

Il semble donc que pour l'azote gazeux L_0 ne dépende pas de la pression. Le même résultat est acquis, jusqu'à 175 atm. seulement, pour le méthane [52]. Nous devons admettre sans doute qu'il en serait le même pour l'argon et l'hélium.

A l'état liquide L_0 varie peu avec la pression (tétrachlorure de carbone, Cagniard, p. 29) et la température, mais nous n'avons pas assez de données sur la structure des liquides pour suivre cette variation d'après (245). Nous devons seulement comparer la valeur de L_0 pour le liquide pris à une pression voisine de la pression atmosphérique à celle qui convient pour le gaz pris loin des conditions de liquéfaction. Ces valeurs sont résumées dans le tableau suivant. Pour les gaz on a adopté la valeur constante de L_0 relative au gaz comprimé ; toutefois, pour les gaz rares, faute de donnée plus sûre, on est parti du carré de l'indice normal extrapolé pour une fréquence nulle à l'aide de la formule de Cauchy. Les résultats obtenus par différents auteurs pour l'azote montrent suffisamment que pour obtenir quelque précision dans l'estimation directe de L_0 pour les gaz rares il sera nécessaire d'observer ces gaz sous pression.

Substance	L_0 gaz	L_0 liquide	température du liquide
Hélium	0,517	0,507	4°19
Argon	4,15	4,21	88°8
Méthane	6,76	6,33	117°7
Azote	$\leq 4,55$	4,60	78°5
Hydrogène	2,09	1,87	20°38

Fajans, dans une revue des dernières mesures réfractométriques [54] faite en 1934, donne quelques renseignements au sujet de L ;

il fait des réserves quant à l'exactitude des mesures anciennes et indique les résultats obtenus récemment par ses collaborateurs : pour le tétrachlorure de silicium et pour les tétrachlorure et tétrabromure d'étain L diminue certainement par liquéfaction ; pour le tétrachlorure de carbone par contre il y aurait une augmentation, mais cet effet n'est pas sûr. Depuis, Holemann, collaborateur de Fajans, trouve une nette diminution pour les quatre composés précédents ; la plus faible est relative au tétrachlorure de carbone [80].

Par contre, d'après Rama Rao, L ne dépend pas de la température pour le tétrachlorure de carbone liquide [82].

Les propriétés du paramètre L paraissent donc assez complexes : il est à peu près constant à l'état gazeux et varie dans un sens ou dans l'autre lors de la liquéfaction, au plus de 10 %. Il reste d'ailleurs beaucoup de mesures à faire.

Développons la formule (245) dans le cas d'un gaz comprimé, l'argon par exemple : les forces assez intenses qui s'exercent entre deux atomes d'hélium voisins rendent le traitement de ce dernier beaucoup plus difficile. Je reprends les notations du premier chapitre. D'après (98) dans un fluide homogène la densité simultanée est

$$(248) \quad \nu_{12} = \nu^2 \exp(-f_{12}/kT) [1 + \nu \int g_{13} g_{23} d\omega_3] ;$$

d'après [11] p. 25 la densité simultanée triple est

$$(249) \quad \nu_{123} = \nu^3 \exp-(f_{12} + f_{13} + f_{23})/kT ;$$

en adoptant ces expressions approchées nous limitons F aux termes du troisième degré par rapport à la densité.

Nous nous donnerons la loi de force sous une forme très schématique, mais suffisante pour une discussion surtout qualitative. Admettons les hypothèses suivantes :

$$\begin{array}{ll} r < \sigma & f_{12} = +\infty \\ \sigma < r < \mu\sigma & f_{12} = -\Delta/k \quad \text{avec} \quad \Delta > 0, k = R/N_0, \mu > 1 \\ \mu\sigma < r & f_{12} = 0 ; \end{array}$$

c'est évidemment la manière la plus simple de choisir une énergie mutuelle pour des molécules dures, à choc élastique et s'attirant les unes les autres aux petites distances, la seule qui permette d'ailleurs de poursuivre sans trop de peine les calculs jusqu'au bout

lorsqu'il y a à tenir compte de trois molécules à la fois. Elle présente encore l'avantage de donner lieu à peu près aux mêmes calculs que pour les liquides.

On pose, comme il est d'usage en théorie cinétique,

$$(250) \quad b = \frac{2}{3} \pi N_0 \sigma^3.$$

Les paramètres b , μ , Δ se déduisent des isothermes mesurés par Holborn et Otto [55] et que ces auteurs ont représentés par des formules empiriques du type

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots;$$

en effet d'après l'équation d'état théorique (95) on a

$$B = b[1 + (\mu^3 - 1)(\exp \Delta/T - 1)].$$

J'ai utilisé les nombres suivants

$T = 173^\circ \text{ abs.}$	$B = -0,00287$	
410°	0	(interpolé)
673°	0,00068,	

pour lesquels l'unité de volume est le volume du gaz sous la pression de 76 cm. de mercure normal ; il en résulte

$$b = 36,8 \text{ cm}^3 \quad \Delta = 88^\circ \quad \mu = 1,73 \quad \mu^3 = 5,18.$$

A la température ordinaire Δ/T est assez petit pour que nous puissions confondre sans erreur grave $\exp \Delta/T$ avec $1 + \Delta/T$; il en résulte d'assez utiles simplifications. En principe toutes les intégrations peuvent s'effectuer en termes finis ; il m'a paru cependant suffisant d'effectuer celle en $d\omega_3$ seulement pour des valeurs remarquables de r , quitte ensuite à intégrer graphiquement en $d\omega_2$.

Pour l'isotherme de 0° j'ai trouvé finalement

$$F = -3,25 \cdot 10^{-8} [850P - P^2];$$

d'après cette expression le paramètre L passe par un maximum pour

$$P = 425 \text{ atmosphères,}$$

ce maximum ne surpasse que de 0,6 % la valeur aux basses pressions : dans le domaine où la théorie s'applique avec sécurité, soit sans doute jusque vers 250 atmosphères seulement, et à la précision actuelle des mesures, les variations prévues de L_0 peuvent être considérées comme négligeables.

Dans le cas d'un liquide il n'est plus question de déterminer les

densités simultanées à partir de la loi de force : le milieu est trop dense, les calculs numériques trop difficiles. Mais l'analyse du liquide aux rayons X permet d'évaluer ces densités. L'argon, étudié autrefois par de Smedt et Keesom [56], n'a pas fait l'objet de déterminations récentes. Nous nous contenterons de renseignements schématiques et imaginerons la structure des liquides transparents monoatomiques d'après celle attribuée au mercure par Debye et Menke [57]. Nous admettrons que la fonction a_{12} ou $a(r)$ varie de la manière suivante :

$$\begin{array}{ll} r < \sigma & a = 0 \\ \sigma < r < \mu\sigma & a \text{ constant} > 1 \\ \mu\sigma < r & a = 1 ; \end{array}$$

j'ai conservé les notations σ et μ qui ont servi pour le gaz, mais les valeurs numériques ne sont plus les mêmes ; en particulier pour le liquide μ peut être regardé comme très peu supérieur à 1, ce qui est une grosse simplification. D'après (116) σ , μ et le maximum a de $a(r)$ ne sont pas indépendants ; on a, en regardant le liquide comme très peu compressible,

$$(251) \quad 4\pi\sigma^3[3(\mu - 1)(a - 1) - 1] = -3/\nu.$$

Quant à ν_{123} , nous en utiliserons l'expression approchée

$$(252) \quad \nu_{123} = \nu^3 a_{12} a_{13} a_{23} [1 + \nu \int (a_{14} - 1)(a_{24} - 1)(a_{34} - 1) d\omega_4 + \dots]$$

qui s'obtient de la manière suivante : ν_{12} ou $\nu^2 a_{12}$ est une fonctionnelle de g_{12} ; il en est de même de ν_{123} ; l'élimination de g_{12} entre ces deux fonctionnelles fait apparaître ν_{123} comme une fonctionnelle (252) de a_{12} ; le crochet ne dépend que de la différence $a_{12} - 1$, il est constitué par une série entière de fonctionnelles homogènes analogues à l'intégrale qui est explicitée. Comme a_{12} n'est différent de zéro que dans un domaine très petit, il est légitime de limiter cette série à ses premiers termes.

F est aussi une fonctionnelle de $a_{12} - 1$, que nous obtenons immédiatement sous forme de série entière que nous limitons aux termes du troisième degré :

$$(253) \quad F = 8\pi\alpha^2 \nu \int_0^\infty a(r)r^{-4}dr + \alpha^2\nu^2 \int a_{12}a_{23}(a_{13}-1)r^{-3}r'^{-3}(3\cos^2\theta-1)d\omega_{23} \\ + \alpha^2\nu^2 \int (a_{14}-1)(a_{24}-1)(a_{34}-1)r^{-3}r'^{-3}(3\cos^2\theta-1)d\omega_{234},$$

ce qui donne le résultat assez simple

$$(254) \quad F = \frac{16}{9} \pi^2 (\alpha N_0)^2 \{ [1 + 3(\mu - 1)(a - 1)] \rho / b - 15 \rho^2 / 16 \}$$

en adoptant encore ici la définition (250) de b . Compte tenu de (251) il vient

$$(255) \quad F = -5\pi^2 (\alpha N_0)^2 (\rho b - 4/3)(\rho b - 4/5) / 3b^2.$$

L'argon à 89° a une densité d'environ 1,40 ; $1/\rho$ a alors pour valeur 28,5 cm³. Donnons d'abord à b la même valeur que pour le gaz ; ρb diffère peu de 4/3, F est négligeable. En réalité cette valeur de b correspond à la distance la plus petite possible pour deux molécules tandis que la signification exacte de b correspond à la distance la plus probable de deux molécules voisines, qui est un peu plus grande que la précédente. L'analyse très sommaire de Smedt et Keesom conduit pour la distance la plus probable à la valeur de 4μ , qui paraît excessive. Les valeurs correspondantes de b et de F sont respectivement

$$82 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad -0,008.$$

Nous prévoyons ainsi une diminution relative de L_0 , lorsqu'on passe du gaz ordinaire au liquide, de 0,8 %. L'expérience donne une augmentation d'importance comparable. Etant donné le caractère approximatif des calculs, il n'y a pas là un désaccord véritable. En résumé il se produit entre les deux termes qui constituent F une compensation qui diminue beaucoup les variations de L_0 auxquelles on aurait pu penser après étude théorique des gaz modérément comprimés pour lesquels compte seul le premier terme de F .

Seule l'analyse des liquides aux rayons X permettra de mettre dans (255) des valeurs de b moins arbitraires que ci-dessus, mais cette formule elle-même, trop simpliste, ne paraît pas facile à améliorer.

Nous avons laissé de côté toute considération sur les fluides à molécules complexes, qui dépassent nos possibilités théoriques : nous renvoyons pour ce sujet aux essais intuitifs de Raman et Krishnan [38] et de Müller [7]. Signalons par ailleurs l'étude de la vapeur de mercure [58].

CHAPITRE V

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

Pour l'exposé des théories antérieures se reporter au livre de Cabannes et de Rocard [2]. Le cas d'une molécule isolée est traité du point de vue quantique dans l'article déjà cité de Placzek [9].

1. Moyennes à calculer. — Les notations sont celles du chapitre précédent.

Un faisceau de lumière monochromatique parallèle traverse le fluide. De la lumière est diffusée dans tous les sens. Observons celle qui est diffusée dans une certaine direction Oy . Le récepteur de lumière est placé hors du liquide et fort loin. La lumière subit une réfraction avant de parvenir au récepteur : pour préciser nous supposons que le fluide est limité du côté de l'observateur par une surface sphérique ; le centre de la sphère fait partie de la région du liquide illuminée par le faisceau incident : nous supposons encore que le rayon de la sphère est grand devant la section du faisceau. Le récepteur est précédé d'un nicol qui ne laisse passer du champ électrique que la composante parallèle à Ox . Nous choisisons un troisième axe Oz de manière que $Ox\ y\ z$ forme un trièdre trirectangle de coordonnées : la direction de la lumière incidente par rapport à ce trièdre n'a pas besoin d'être précisée pour le moment.

Le faisceau diffusé est limité par un diaphragme placé, pour fixer les idées, hors du liquide : ce diaphragme ne laisse apercevoir dans la direction Oy qu'une fraction Ψ du volume occupé par le liquide ; une partie seulement V de ce volume Ψ est illuminée par le faisceau incident ; on néglige naturellement les phénomènes de diffraction produits par le diaphragme.

Sous l'effet de l'onde lumineuse incidente chaque molécule acquiert un moment électrique. Nous admettrons, comme au cha-

pitre précédent, que les molécules sont monoatomiques, non polaires, isotropes. Nous considérerons les mouvements des molécules comme infiniment lents devant la vitesse de la lumière, le moment électrique d'une molécule a donc même fréquence que l'onde incidente. On sait (voir [21]) que la rapidité des mouvements moléculaires donne en fait à la lumière diffusée une certaine structure fine ; dans un domaine de fréquences très étroit l'intensité de la lumière diffusée a une valeur non nulle fonction de la fréquence : cet ensemble de rayonnements constitue la « raie Rayleigh ». Ici nous négligeons les détails de cette structure fine, nos calculs ne donneront que l'intensité globale de la raie Rayleigh. Naturellement les molécules n'ont qu'un état interne, ne tournent pas sur elles-mêmes : il n'y a pas de place dans nos raisonnements pour l'effet Raman qui n'est d'ailleurs pas justiciable de la mécanique classique. La séparation entre diffusion Rayleigh et diffusion Raman ne va d'ailleurs pas absolument sans difficulté à cause des oscillations intermoléculaires (voir paragraphe 7).

Avec les hypothèses restrictives précédentes le moment électrique d'une molécule est donné par la formule générale (233) qui l'exprime en fonction du champ extérieur ; il est plus commode ici de l'exprimer en fonction du moment électrique moyen \mathbf{P} ; remplaçons dans (233) le champ \mathbf{E} en fonction du moment moyen \mathbf{P} donné par (235) ; il vient

$$\begin{aligned}
 (256) \quad \mathbf{P}_1 = & \mathbf{P}_1 + \alpha \left(\sum_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 - \mathbf{F}_1 \right) + \alpha^2 \left[\sum_2 \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 - \frac{1}{v} \int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 + \sum_2 \sum_3 \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 \right. \\
 & - \sum_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{F}_2 - \frac{1}{v} \int (\nu_{123} - \frac{1}{v} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} \left. \right] + \alpha^3 \left\{ \sum_2 \mathbf{R}_{1212} \mathbf{P}_2 - \frac{1}{v} \int \nu_{12} \mathbf{R}_{1212} \mathbf{P}_2 d\omega_2 \right. \\
 & + \sum_2 \sum_3 (\mathbf{R}_{1213} \mathbf{P}_3 + \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 + \mathbf{R}_{1231} \mathbf{P}_1) - \sum_2 \mathbf{R}_{121} \mathbf{F}_1 - \sum_2 \frac{1}{v} \int \nu_{23} \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 d\omega_3 \\
 & - \frac{1}{v} \int [(\nu_{123} - \frac{1}{v} \nu_{12} \nu_{13}) \mathbf{R}_{1213} \mathbf{P}_3 + (\nu_{123} - \frac{1}{v} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 + \nu_{123} \mathbf{R}_{1231} \mathbf{P}_1] d\omega_{23} \\
 & + \sum_2 \sum_3 \sum_4 \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 - \sum_2 \sum_3 \mathbf{R}_{1233} \mathbf{F}_3 - \sum_2 \frac{1}{v} \int (\nu_{234} - \frac{1}{v} \nu_{23} \nu_{34}) \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 d\omega_{34} \\
 & \left. - \frac{1}{v} \int [\nu_{1234} - \frac{1}{v} \nu_{12} \nu_{234} - \frac{1}{v} \nu_{123} \nu_{34} + \left(\frac{1}{v} \right)^2 \nu_{12} \nu_{23} \nu_{34}] \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 d\omega_{234} \right\} + \dots
 \end{aligned}$$

Les indices marqués sous les symboles Σ sont toujours différents de 1 : ils doivent par ailleurs prendre toutes les valeurs possibles, mais rester distincts.

Considérons une molécule quelconque du volume Ψ ; elle a par exemple le n° 1. Elle produit au point d'observation M_0 un champ électrique dont la composante suivant Ox est à l'instant t la composante suivant Ox de

$$\mathbf{R}_{01}\mathbf{P}_1 ;$$

d'après (232), parce que la distance r_{10} est très grande, elle se réduit à la composante suivant Ox

$$p_2 r_0^{-1} \mathbf{P}_1 \exp i p y_1 ;$$

on a confondu r_{10} avec r_0 , distance moyenne de M_0 au volume illuminé et négligé d'écrire un facteur de phase commun à toutes les molécules. Représentons d'une manière générale par X la composante suivant Ox d'un vecteur quelconque \mathbf{X}^* . Le champ total en M_0 est

$$(257) \quad E_0 = p^2 r_0^{-1} \sum_{\mathbf{J}} P_{\mathbf{J}} \exp (i p y_{\mathbf{J}}),$$

dans la somme ne figurent que les molécules qui appartiennent au volume Ψ . Le champ moyen qui parvient en M_0 est alors, d'après la définition de \mathbf{P} et puisque \mathbf{P} est nul hors du volume illuminé :

$$(258) \quad p^2 r_0^{-1} \int_V v_1 \mathcal{E}_1 \exp (i p y_1) d\omega_1 ;$$

dans l'onde lumineuse \mathcal{E} est une fonction sinusoïdale de l'espace parcouru qui vérifie les équations électromagnétiques classiques ; il est possible de grouper, à peu de chose près, les éléments du volume V de manière que leurs effets se détruisent deux à deux. L'intégrale (258) est négligeable.

Ce résultat ne veut nullement dire que l'observateur ne reçoit pas de lumière. La puissance lumineuse reçue par le récepteur est en effet proportionnelle au carré moyen du champ électrique E_0 , ce qui n'est pas le carré de la moyenne de ce champ. En optique ordinaire la distinction entre ces deux carrés est secondaire, c'est pourquoi il n'en fut pas question au chapitre précédent. Ici au contraire il faut raisonner rigoureusement et rattacher la puissance lumineuse, ou, aussi bien, l'intensité lumineuse de la source dans la direction Oy au carré moyen.

(*) Pour un vecteur moyenne \mathbf{P} elle est représentée par \mathcal{E} .

Nous désignerons d'une manière générale par F' l'imaginaire conjuguée de F . Le champ électrique E_0 comporte une partie réelle A , une partie imaginaire pure iB ; l'intensité cherchée est donnée par la moyenne

$$(259) \quad I = r_0^2 \iiint A^2 D d\omega_{12} \cdots_N d\gamma_{12} \cdots_N;$$

où D est le coefficient de probabilité et où l'intégration par rapport au temps porte sur 1 seconde. Mais, τ étant la période de l'onde lumineuse, on a évidemment

$$B(t) = A(t + \tau/4);$$

dans (259) A peut être remplacé par B ; en ajoutant membre à membre les deux relations ainsi obtenues il vient

$$(260) \quad 2I = r_0^2 \iiint E_0 E_0' D d\omega_{12} \cdots_N d\gamma_{12} \cdots_N;$$

$E_0 E_0'$ ne dépend ni du temps ni des vitesses; nous pouvons donc intégrer par rapport au temps et aux vitesses, ce qui conduit à remplacer D par D_p défini en (78). Ainsi

$$(261) \quad 2I = r_0^2 \int E_0 E_0' D_p d\omega_{12} \cdots_N.$$

On tient compte enfin de l'expression (257) de E_0 , ce qui donne

$$(262) \quad 2I = p^4 \int \sum \sum P_i P_j' \exp i p(y_i - y_j) D_p d\omega_{12} \cdots_N;$$

dans la somme double toutes les combinaisons d'indices sont possibles, ils peuvent être en particulier égaux; cette somme comporte donc N^2 termes équivalents; il faut faire $P_i = 0$ hors du volume Ψ .

Dans les anciennes théories moléculaires, dont l'exposé le plus clair me paraît avoir été donné par Cabannes [2, p. 233 et 234], on se contentait de confondre, pour le calcul de I , P_1 avec \mathfrak{F}_1 , les intégrations se trouvent alors immédiatement limitées au volume V . Cette simplification est inexacte à deux points de vue: d'abord, dans le volume V , P n'est pas égal \mathfrak{F} ; les théoriciens s'en étaient parfaitement rendu compte, mais les évaluations de la différence de ces moments tentées successivement par Gans, Cabannes, Rocard (voir [2] p. 270) n'avaient pas la rigueur à laquelle je pense être arrivé. De plus il est faux de confondre P avec 0 hors du volume V , le fluide est en effet polarisé par la lumière diffusée le

long du trajet qui conduit le rayonnement jusqu'au vide : les anciennes théories négligeaient donc la réfraction subie par la lumière avant de parvenir à l'observateur. A première vue il peut sembler que la question de la réfraction devrait être envisagée à part, à l'aide des formules élémentaires classiques. Il n'en est rien parce que les deux inexactitudes des anciennes théories sont corrigées de manière indiscernable dans l'équation (256) : le problème de l'émission de la lumière diffusée ne peut être dissocié *a priori* du problème de sa propagation ; l'organisation du faisceau diffusé à partir de la source diffusante restera un phénomène un peu mystérieux, qui a toujours été négligé dans les théories anciennes.

La relation (256) donne P_1 sous la forme d'une série entière en α que nous pouvons noter

$$\mathcal{P}_1 + \alpha \mathcal{P}_{\text{I}1} + \alpha^2 \mathcal{P}_{\text{II}1} + \alpha^3 \mathcal{P}_{\text{III}1} + \dots;$$

posons pour abréger

$$(263) \quad y_{12} = \exp ip(y_1 - y_2);$$

la moyenne à calculer est celle de

$$\Sigma \Sigma y_{12} [\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2' + \alpha \mathcal{P}_1 (\mathcal{P}_{12}' + \alpha \mathcal{P}_{\text{II}2}' + \alpha^2 \mathcal{P}_{\text{III}2}' + \dots) + \alpha \mathcal{P}_2' (\mathcal{P}_{11} + \alpha \mathcal{P}_{\text{II}1} + \alpha^2 \mathcal{P}_{\text{III}1} + \dots) + \alpha^2 \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{12}' + \alpha^3 (\mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{\text{II}2}' + \mathcal{P}_{\text{II}1} \mathcal{P}_{12}') + \dots];$$

désignons par

$$(264) \quad \begin{array}{ll} W & \text{la moyenne de } \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2' \\ W_{\text{I}} & \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_2' (\mathcal{P}_{11} + \alpha \mathcal{P}_{\text{II}1} + \alpha^2 \mathcal{P}_{\text{III}1} + \dots) \\ W_{\text{II}} & \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{12}' \\ W_{\text{III}} & \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_{\text{II}1} \mathcal{P}_{12}'; \end{array}$$

comme dans les sommes doubles toutes les molécules jouent le même rôle, il est possible de permuter les indices 1 et 2. Ainsi par exemple

$$(265) \quad \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_{12}' = \Sigma \Sigma y_{21} \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_{11}',$$

le second membre a pour imaginaire conjuguée

$$\Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_2';$$

à l'aide de ce résultat et d'autres rapprochements analogues on voit aisément que

$$(266) \quad 2p^{-4}I = W + \alpha(W_{\text{I}} + W_{\text{I}}') + \alpha^2 W_{\text{II}} + \alpha^3(W_{\text{III}} + W_{\text{III}}') + \dots$$

2. Calcul de la moyenne W . — Jusqu'à présent, dans les sommes indiquées par le symbole Σ , les combinaisons d'indices sont abso-

lument quelconques. Désormais nous excluons les répétitions d'indice dans un même terme, ce qui nous conduira à expliciter davantage les sommes. Avec la nouvelle convention W est la moyenne de

$$\Sigma y_{11} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' + \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{F}_2 \mathcal{F}_2',$$

y_{11} est d'ailleurs égal à 1. L'ancienne somme comportait N^2 termes. Maintenant la somme simple en comporte N et la nouvelle somme double $N(N - 1)$. Les densités simultanées permettent d'écrire immédiatement que

$$(267) \quad W = \int_V \nu \mathcal{F} \mathcal{F}' d\omega + \int_V \nu_{12} y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2' d\omega_{12};$$

on a identiquement

$$(268) \quad \int \nu_{12} y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2' d\omega_{12} = \int (\nu_{12} - \nu^2) y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2' d\omega_{12} + \int \nu_1 \mathcal{F}_1 \exp(ip y_1) d\omega_1 \\ \times \int \nu_2 \mathcal{F}_2 \exp(ip y_2) d\omega_2,$$

le produit des intégrales est négligeable, chacun des facteurs rappelle (258). D'après (67) et (105) la densité simultanée est très sensiblement

$$\nu_{12} = \nu_1 \nu_2 (a_{12} - b_1 b_2 / N);$$

en substituant dans (268) la présence de $b_1 b_2$ ne donne lieu qu'à l'apparition d'autres intégrales négligeables ; nous devons donc remplacer

$$\nu_{12} \quad \text{par} \quad \nu_1 \nu_2 a_{12};$$

d'une manière un peu incorrecte et pour abrégé, comme nous l'avons fait au chapitre précédent, nous conserverons la première notation. Dans le domaine très petit devant la longueur d'onde où $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ n'est pas nul \mathcal{F}_1' diffère fort peu de \mathcal{F}_2' et y_{12} de 1. Nous posons donc

$$(269) \quad W = \int_V [\nu_1 + \int_V (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2] \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' d\omega_1;$$

La simplification que nous venons de faire n'est pas toujours valable ; elle est absolument fautive pour des radiations de très courte longueur d'onde, c'est-à-dire pour les rayons X. Les calculs valables pour les rayons X ont été développés dans un mémoire déjà signalé [15] de Prins et Zernike. Cette simplification n'est

qu'incomplètement justifiée pour la lumière ordinaire dans le cas de certains mélanges opalescents dont la structure n'a pas la finesse des liquides usuels : l'attention a été attirée sur ce point dans un mémoire théorique par Ornstein et Zernike [27] ; expérimentalement ces mélanges opalescents présentent par rapport aux liquides usuels certaines anomalies qui ont été mises en évidence par Rousset [59] et par Krishnan [60]. Nous y reviendrons.

Dans (269) les éléments $d\omega$ décrivent le volume V . ν est une constante dans le volume V ; il en est de même de

$$(270) \quad \int_V (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2$$

sauf au voisinage de la frontière. Par exemple, si le point M_1 est juste à la surface frontière et si celle-ci est à peu près plane, l'intégrale ci-dessus n'a pour valeur que la moitié de sa valeur un peu loin de la frontière ; nous pouvons négliger sans inconvénient cet effet de frontière et considérer l'intégrale comme entièrement constante dans tout le volume V . Il vient ainsi

$$(271) \quad W = V[\nu + \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2] \mathbb{F}';$$

pour arriver à ce résultat il faut encore supposer que le facteur \mathbb{F}' est constant dans tout le volume V ; en réalité ce facteur diminue le long du faisceau incident dans le sens de la propagation parce que l'onde lumineuse est affaiblie par la diffusion, mais c'est là un effet négligeable le plus souvent et que nous négligerons effectivement toujours dans la suite (*).

Nous retrouvons en (271) l'intégrale d'Ornstein et Zernike déjà calculée en (116). Mais nous allons rencontrer dans la suite des intégrales du même type plus générales : c'est pourquoi j'indique maintenant un nouveau procédé, plus rapide que les autres et plus direct, pour calculer ce genre d'intégrales.

Je considère le fluide comme soumis à un champ de forces, il est essentiel que ce champ de forces soit uniforme dans la zone envisagée, c'est par exemple le champ de pesanteur. Dans ce champ les surfaces d'égale densité sont horizontales, la variation de densité avec l'altitude est extrêmement faible : suivant un terme déjà employé le fluide est quasi homogène. L'axe Oz est supposé pour le moment vertical, le champ de forces exerce sur chaque molécule

(*) De même nous avons confondu σ et sa partie réelle.

une force verticale Z ; je désigne par Z_{12} la composante verticale de la force exercée par la molécule 2 sur la molécule 1. Dans la brochure [11] il a été montré grâce au théorème de Liouville que pour le fluide en équilibre thermodynamique on a

$$(272) \quad kT \partial \nu_2 / \partial z_2 = Z \nu_2 + \int \nu_{23} Z_{23} d\omega_3$$

$$(273) \quad kT \partial \nu_{12} / \partial z_2 = (Z + Z_{21}) \nu_{12} + \int \nu_{123} Z_{23} d\omega_3 ;$$

les domaines d'intégration sont en principe illimités, en pratique limités au domaine d'action de la force intermoléculaire Z_{23} . On en déduit

$$(274) \quad kT \partial (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) / \partial z_2 = Z (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) + Z_{21} \nu_{12} + \int (\nu_{123} - \nu_1 \nu_{23}) Z_{23} d\omega_3 ;$$

on multiplie membre à membre par $d\omega_2$ et on intègre dans un volume C cylindrique, d'axe vertical, grand devant les dimensions moléculaires, mais très petit devant le volume total du fluide : cette dernière condition permet de négliger dans les densités simultanées les termes en $1/N$, autrement dit de confondre par exemple ν_{12} avec $\nu_1 \nu_2$. A est la base inférieure du cylindre, B sa base supérieure, S la section. M_1 est dans C et loin de la frontière de ce cylindre. Il vient

$$(275) \quad kTS(\nu_{1B} - \nu_{1A} - \nu_1 \nu_B + \nu_1 \nu_A) = Z \int_C (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_2 \\ + \int_C Z_{21} \nu_{12} d\omega_2 + \int_C \int (\nu_{123} - \nu_1 \nu_{23}) Z_{23} d\omega_2 d\omega_3 ;$$

comme M_1 est loin de A et de B on peut confondre respectivement

$$\nu_{1B} \quad \text{et} \quad \nu_{1A} \quad \text{avec} \quad \nu_1 \nu_B \quad \text{et} \quad \nu_1 \nu_A ;$$

il est d'ailleurs inutile de spécifier la limite C dans les trois intégrales du second membre parce que les expressions à intégrer sont nulles dès que M_2 s'éloigne un peu de M_1 . Une fois C éliminé, la troisième intégrale apparaît comme symétrique vis-à-vis de M_2 et de M_3 ; mais les interactions moléculaires vérifient le principe d'action et réaction ; on a donc

$$Z_{23} = - Z_{32} ;$$

la troisième intégrale est par suite nulle. Il reste simplement

$$(276) \quad Z \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_2 = - \int Z_{21} \nu_{12} d\omega_2 ;$$

le second membre s'évalue à l'aide de (272) à condition d'y remplacer l'indice 2 par l'indice 1 et l'indice 3 par 2. Il vient

$$(277) \quad Z \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_2 = kT \partial \nu_1 / \partial z_1 - Z \nu_1 ;$$

introduisons la pression P ; dans un fluide quasi homogène on a d'après la formule fondamentale de l'hydrostatique

$$(278) \quad \partial P / \partial \nu \cdot \partial \nu_1 / \partial z_1 = Z \nu_1 ,$$

ou, en introduisant le coefficient de compressibilité β et en supprimant des indices inutiles

$$(279) \quad \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2 = kT \nu / (\partial P / \partial \nu) - \nu = kT \beta \nu^2 - \nu$$

ce qui équivaut à (116). Finalement

$$(280) \quad W = V k T \beta \nu^2 \mathfrak{F} \mathfrak{F}' .$$

Ce résultat a été obtenu sans que la notion de fluctuation en densité ait été envisagée. C'est là un caractère remarquable des théories moléculaires : fluctuations en densité et diffusion de la lumière sont deux phénomènes connexes, mais le premier est loin de contenir toutes les particularités du second.

3. Formulaire. — Je rassemble dans ce paragraphe les procédés de calcul les plus typiques dont nous aurons besoin pour évaluer les moyennes suivantes.

1° Pour abréger on désignera la composante suivant Ox de \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 par S_{12} et celle de \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 par U_{12} .

2° Dans la suite nous aurons à développer des sommes de produits telles que

$$(281) \quad \sum_1 \sum_2 \sum_3 \sum_4 y_{13} S_{12} S'_{34} ;$$

dans cette somme toutes les combinaisons d'indices sont possibles, et il y a N^4 termes. Nous distinguerons les termes qui comportent une ou plusieurs répétitions d'indice, ce qui conduit à considérer 7 types de termes

$$(282) \quad \begin{array}{ccccccc} S_{12} S'_{12} & y_{12} S_{12} S'_{21} & & & & & \\ S_{12} S'_{13} & y_{12} S_{12} S'_{23} & y_{12} S_{13} S'_{21} & y_{12} S_{13} S'_{23} & & & \\ y_{13} S_{12} \cdot S'_{34} & & & & & & \end{array}$$

et à écrire maintenant (281) à l'aide de sommes d'où les répétitions d'indice sont exclues, ce qui donne l'expression équivalente

$$(283) \quad \sum_1 \sum_2 (S_{12} S'_{12} + y_{12} S_{12} S'_{21}) \\ + \sum_1 \sum_2 \sum_3 (S_{12} S'_{13} + y_{12} S_{12} S'_{23} + y_{12} S_{13} S'_{21} + y_{12} S_{13} S'_{23}) \\ + \sum_1 \sum_2 \sum_3 \sum_4 y_{13} S_{12} S'_{34} ;$$

la somme double, par exemple, comporte ici $N(N - 1)$ termes.

3° L'intégrale

$$(284) \quad \int v^2 U_{12} d\omega_{12}$$

pour laquelle les éléments $d\omega_1$ et $d\omega_2$ décrivent, par exemple, tout le fluide, n'a pas de sens défini ; elle en acquiert un au contraire si l'on réserve autour du centre de chaque molécule une alvéole sphérique infiniment petite dans laquelle ne peut pénétrer le centre de l'autre. Sauf mention contraire il est entendu que dans toutes les intégrations qui suivent une alvéole infiniment petite et sphérique est réservée autour du centre de chaque molécule dans lequel ne peut pénétrer le centre d'une autre molécule quelconque. Cette convention a l'avantage de donner un sens à (284) ; elle ne change en rien la valeur d'une intégrale comme

$$\int v_{12} d\omega_{12}$$

et n'apporte qu'une correction négligeable au calcul de

$$\int v^2 d\omega_{12}.$$

4° Nous appelons intégrale « ramassée » une intégrale du type

$$\int F_{123} d\omega_{123}$$

où le facteur F_{123} s'annule dès que la distance de deux molécules surpasse le millièème — pour fixer un ordre de grandeur — de la longueur d'onde. Nous avons déjà rencontré maintes fois des intégrales ramassées. Considérons par exemple

$$\int (v_{12} - v_1 v_2) U_{12} d\omega_{12} ;$$

pour les calculs de diffusion il est légitime d'y confondre U_{12} avec S_{12} ; on a ainsi

$$(285) \quad \int (\nu_{12} - \nu^2) U_{12} d\omega_{12} = \int (\nu_{12} - \nu^2) S_{12} d\omega_{12} = 0 ;$$

de même

$$(286) \quad \int \nu_{12} \nu_{234} U_{1234} d\omega_{1234} = \int \nu^2 \nu_{234} U_{1234} d\omega_{1234} ;$$

et

$$(287) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int (\nu_{123} - \nu \nu_{12} - \nu \nu_{13} - \nu \nu_{23} + 2\nu^3) U_{12} d\omega_{123} \\ = \int (\nu_{123} - \nu \nu_{13} - \nu \nu_{23} + \nu^3) S_{12} d\omega_{123}, \end{array} \right.$$

mais remarquons que

$$\int (\nu_{123} - \nu \nu_{13} - \nu \nu_{23} + \nu^3) d\omega_3$$

ne dépend que de la distance r_{12} , du moins si M_1 n'est pas trop près de la frontière du volume décrit par $d\omega_3$; dans cette hypothèse (287) est nul. A propos de la constante diélectrique, en plus de (285), nous avons déjà rencontré d'autres intégrales ramassées

$$\begin{aligned} & \int \nu_{12} S_{121} d\omega_{12} \quad \int \nu_{12} S_{1212} d\omega_{12} \quad \int \nu_{123} S_{1231} d\omega_{123} \\ & \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) S_{123} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{13}) S_{1213} d\omega_{123} \\ & \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) S_{1232} d\omega_{123} \\ & \int (\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{234} - \frac{1}{\nu} \nu_{34} \nu_{123} + \frac{1}{\nu^2} \nu_{12} \nu_{23} \nu_{34}) S_{1234} d\omega_{1234} ; \end{aligned}$$

l'égalité (285) permet de simplifier les 4 dernières qui deviennent respectivement

$$(288) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \nu \nu_{12}) S_{1213} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \nu \nu_{23}) S_{1232} d\omega_{123} \\ \int (\nu_{1234} - \nu \nu_{234} - \nu \nu_{123} + \nu^4) S_{1234} d\omega_{1234}. \end{array} \right.$$

Etablissons maintenant les intégrales ramassées les plus simples possibles commençant par l'une des expressions suivantes

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \int \nu_{123} S_{12} S'_{13} d\omega_{123} & (2) \quad & \int \nu_{12} S_{12} S'_{12} d\omega_{12} \\
 (3) \quad & \int \nu_{1234} S_{12} S'_{34} d\omega_{1234} & (4) \quad & \int \nu_{12} S_{121} S'_{12} d\omega_{12} \\
 (5) \quad & \int \nu_{123} S_{121} S'_{23} d\omega_{123} & (6) \quad & \int \nu_{1234} S_{121} S'_{34} d\omega_{1234} \\
 (7) \quad & \int \nu_{123} S_{123} S'_{12} d\omega_{123} & (8) \quad & \int \nu_{1234} S_{123} S'_{24} d\omega_{1234} \\
 (9) \quad & \int \nu_{12345} S_{123} S'_{45} d\omega_{12345}
 \end{aligned}$$

pour la première intégrale nous pouvons prendre comme réponse

$$(289) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{13} - \nu\nu_{23} - \nu\nu_{12} + 2\nu^3) S_{12} S'_{13} d\omega_{123}$$

puisque la parenthèse s'annule dès que deux molécules s'écartent, ou, d'après la relation (285),

$$(290) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{23}) S_{12} S'_{13} d\omega_{123};$$

l'intégrale (2) est ramassée parce que $S_{12} S'_{12}$ diminue « vite » quand la distance augmente. Il en est de même pour (4). Pour (5) et (7) nous trouvons respectivement les réponses

$$(291) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) S_{121} S'_{23} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) S_{123} S'_{12} d\omega_{123},$$

dont on peut rapprocher les autres intégrales ramassées

$$(292) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) S_{121} S'_{13} d\omega_{123} \quad \int \nu_{123} S_{123} S'_{12} d\omega_{123};$$

pour (6) on peut considérer, parce que soit S_{121} , soit la parenthèse s'annulent quand les molécules s'écartent,

$$(293) \quad \int (\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{124} - \nu_{12}\nu_{34} + 2\nu^2\nu_{12}) S_{121} S'_{34} d\omega_{1234},$$

qui se simplifie d'après (285) en

$$(294) \quad \int (\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{124} + \nu^2\nu_{12}) S_{121} S'_{34} d\omega_{1234};$$

à (3) correspond après la simplification (285)

$$(295) \quad \int (\nu_{1234} - \nu\nu_{234} - \nu\nu_{134} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{124} + \nu^2\nu_{23} + \nu^2\nu_{13} + \nu^2\nu_{14} \\ + \nu^2\nu_{24} - \nu^4) S_{12} S'_{34} d\omega_{1234},$$

que (287) simplifie encore en

$$\int [\nu_{1234} - \nu^2(\nu_{13} + \nu_{23} + \nu_{14} + \nu_{24}) + 3\nu^4] S_{12} S'_{34} d\omega_{1234};$$

et enfin à (9) correspond

$$(296) \quad \int [\nu_{12345} - \nu(\nu_{1234} - \nu\nu_{124} - \nu\nu_{234}) - \nu(\nu_{1235} - \nu\nu_{125} - \nu\nu_{235}) \\ - \nu\nu_{1245} - \nu\nu_{2345} + \nu^2\nu_{123} - 2\nu^5] S_{123} S'_{45} d\omega_{12345}.$$

De plus, dans une intégrale ramassée, on confond

$$\mathcal{F}_1 \text{ et } \mathcal{F}_2 \text{ avec } \mathcal{F}_3, \quad S_{12} \text{ avec } S_{21}.$$

5° Le point M étant à l'intérieur du fluide, une expression ramassée comme

$$\int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_{23}$$

a une valeur constante ; faisons décrire à $d\omega_1$ un certain volume V ; on a sensiblement

$$(297) \quad \int_{\nu} \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_1 d\omega_{23} = V \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_{23};$$

des remarques analogues nous ont déjà souvent servi ; se reporter par exemple à (270).

6° Nous allons maintenant généraliser l'intégrale d'Ornstein et Zernike (116) ou (279). Evaluons par exemple

$$(298) \quad \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4;$$

le théorème de Liouville donne

$$kT \partial \nu_{1234} / \partial z_4 = (Z + Z_{41} + Z_{42} + Z_{43}) \nu_{1234} + \int \nu_{12345} Z_{45} d\omega_5,$$

en combinant avec (272) il vient

$$kT \partial (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) / \partial z_4 = Z(\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) + (Z_{41} + Z_{42} + Z_{43}) \nu_{1234} \\ + \int (\nu_{12345} - \nu_{123}\nu_{45}) Z_{45} d\omega_5;$$

on multiplie membre à membre par $d\omega_4$ et on intègre dans un cylindre C choisi de manière que M_1, M_2, M_3 se trouvent à l'intérieur et loin de la surface. Il vient alors

$$(299) \quad Z \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = \int \nu_{1234} (Z_{14} + Z_{24} + Z_{34}) d\omega_4,$$

mais on a, toujours d'après le théorème de Liouville

$$kT \partial \nu_{123} / \partial x_1 = (Z + Z_{12} + Z_{13}) \nu_{123} + \int \nu_{1234} Z_{14} d\omega_4$$

$$kT \partial \nu_{123} / \partial x_2 = (Z + Z_{21} + Z_{23}) \nu_{123} + \int \nu_{1234} Z_{24} d\omega_4$$

$$kT \partial \nu_{123} / \partial x_3 = (Z + Z_{31} + Z_{32}) \nu_{123} + \int \nu_{1234} Z_{34} d\omega_4$$

ce qui donne, par combinaison avec (299)

$$Z \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = kT \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \nu_{123} + \frac{\partial}{\partial x_2} \nu_{123} + \frac{\partial}{\partial x_3} \nu_{123} \right) - 3Z \nu_{123}.$$

Prenons comme variables dans les dérivations $x, x_2 - x_1, x_3 - x_1$, au lieu de x_1, x_2, x_3 . On a

$$Z \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = kT \partial \nu_{123} / \partial x_1 - 3Z \nu_{123};$$

ou, pour un fluide quasi homogène,

$$(300) \quad \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = kT \nu^2 \partial \nu_{123} / \partial \nu - 3\nu_{123}.$$

Ce résultat va nous permettre d'évaluer l'intégrale typique, d'un usage plus immédiat en optique, $\int \nu_{1234} \mathcal{F}_4 d\nu_4$, où \mathcal{F}_4 représente une composante de champ électrique quelconque au point M_4 ; on suppose seulement que la longueur d'onde de ce champ est grande devant les rayons d'actions intermoléculaires. On a identiquement

$$\int \nu_{1234} \mathcal{F}_4 d\omega_4 = \int (\nu_{1234} - \nu_{123} \cdot \nu_{124} / \nu_{12}) \mathcal{F}_4 d\omega_4 + \int \nu_{123} \nu_{124} / \nu_{12} \mathcal{F}_4 d\omega_4;$$

la première parenthèse s'annule dès que M_3 s'écarte de M_4 ; on peut donc remplacer dans l'intégrale correspondante \mathcal{F}_3 par \mathcal{F}_4 ; par le même procédé appliqué plusieurs fois, on a

$$\begin{aligned} \int \nu_{1234} \mathcal{F}_4 d\omega_4 &= \int (\nu_{1234} - \nu_{123} \cdot \nu_{124} / \nu_{12}) \mathcal{F}_3 d\omega_4 + \int (\nu_{123} \cdot \nu_{124} / \nu_{12} - \nu_{123} \nu_{14} / \nu) \\ &\quad \mathcal{F}_2 d\omega_4 + \int [\nu_{123} (\nu_{14} - \nu^2) / \nu] \mathcal{F}_1 d\omega_4 + \int \nu_{123} \mathcal{F}_4 d\omega_4; \end{aligned}$$

la dernière intégrale est négligeable, comme (258), pour les problèmes qui nous occupent. La première intégrale du second membre s'écrit par exemple

$$\int [\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu_{123}(\nu_{124} - \nu\nu_{12})/\nu_{12}] \mathcal{P}_3 d\omega_4,$$

elle s'évalue donc, comme d'ailleurs les suivantes, à l'aide de la transformation (300). Il vient ainsi

$$(301) \int \nu_{1234} \mathcal{P}_4 d\omega_4 = kT\nu^2\beta \left\{ \mathcal{P}_3 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \nu_{123} [(\mathcal{P}_3 - \mathcal{P}_2) \frac{\partial}{\partial \nu} \log \nu_{12} + (\mathcal{P}_2 - \mathcal{P}_1)] \right. \\ \left. - \nu_{123}(\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3); \right.$$

deux autres expressions analogues peuvent être obtenues en permutant 1 avec 3 d'une part, 2 avec 3 d'autre part; prenons la moyenne, nous obtenons le résultat symétrique

$$(301) \int \nu_{1234} \mathcal{P}_4 d\omega_4 = \frac{1}{3} kT\nu^2\beta (\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3) \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - (\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \mathcal{P}_3) \nu_{123}.$$

7° Simplifions (242) d'après le § (4). Il vient

$$(302) \mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_1 + \alpha \left(\sum_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 - \mathbf{F}_1 \right) + \alpha^2 \left[\sum_2 \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 - \int \frac{1}{\nu} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 \right. \\ \left. + \sum_2 \sum_3 \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 - \sum_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{F}_2 - \int \frac{1}{\nu} (\nu_{123} - \nu^3) \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} \right] \\ + \alpha^3 \left\{ \sum_2 \mathbf{R}_{1212} \mathbf{P}_2 - \int \frac{1}{\nu} \nu_{12} \mathbf{R}_{1212} \mathbf{P}_2 d\omega_2 + \sum_2 \sum_3 (\mathbf{R}_{1213} \mathbf{P}_3 \right. \\ \left. + \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 + \mathbf{R}_{1231} \mathbf{P}_1) - \sum_2 \mathbf{R}_{121} \mathbf{F}_1 - \sum_2 \int \frac{1}{\nu} \nu_{23} \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 d\omega_2 \right. \\ \left. - \int \frac{1}{\nu} [\nu_{123} \mathbf{R}_{1231} \mathbf{P}_1 + (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) \mathbf{R}_{1213} \mathbf{P}_3 + (\nu_{123} - \nu\nu_{23}) \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2] d\omega_{23} \right. \\ \left. + \sum_2 \sum_3 \sum_4 \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 - \sum_2 \sum_3 \mathbf{R}_{123} \mathbf{F}_3 - \sum_2 \int \frac{1}{\nu} (\nu_{234} - \nu^3) \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 d\omega_{34} \right. \\ \left. - \int \frac{1}{\nu} (\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{234} + \nu^4) \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 d\omega_{234} \right\} + \dots$$

Il ne m'a pas paru utile d'introduire les mêmes transformations dans la formule de constante diélectrique. Dans (302) et dans tous les calculs qui suivent il faut confondre α avec sa partie réelle

α_0 : cette approximation va de pair avec celle qui consiste à regarder \mathcal{E}' comme constant dans le volume illuminé et avec celle qui consiste à remplacer U par S dans les termes ramassés.

4. Calcul de la moyenne W_1 . — D'après (264) et étant donné la convention adoptée maintenant pour les sommations, la moyenne à calculer est celle de

$\sum \mathcal{E}'_1(\mathcal{E}_1 - \alpha \mathcal{E}_m + \alpha^2 \mathcal{E}_{m1} + \dots) + \sum \sum y_{12} \mathcal{E}'_2(\mathcal{E}_1 + \alpha \mathcal{E}_m + \alpha^2 \mathcal{E}_{m1} + \dots)$
la moyenne de la première somme est nulle, puisqu'aussi bien c'est la moyenne de

$$\Sigma \mathcal{E}'_1(P_1 - \mathcal{E}_1)$$

qui est évidemment nulle d'après la définition de \mathcal{E}_1 . Quant à la seconde somme, elle se développe

$$(303) \quad \Sigma \Sigma U_{12} y_{12} \mathcal{E}'_2 + \Sigma \Sigma \Sigma U_{12} y_{13} \mathcal{E}'_3 - \Sigma \Sigma \mathcal{F}_1 y_{12} \mathcal{E}'_2 + \alpha \left\{ \Sigma \Sigma U_{121} y_{12} \mathcal{E}'_2 + \Sigma \Sigma \Sigma U_{121} y_{13} \mathcal{E}'_3 \right. \\ - \Sigma \Sigma y_{13} \mathcal{E}'_3 \int (\nu_{12}/\nu) U_{121} d\omega_2 + \Sigma \Sigma \Sigma U_{123} (y_{12} \mathcal{E}'_2 + y_{13} \mathcal{E}'_3) + \Sigma \Sigma \Sigma \Sigma U_{123} y_{14} \mathcal{E}'_4 \\ - \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{E}'_2 \times \int \nu U_{123} d\omega_3 - \Sigma \Sigma \Sigma y_{14} \mathcal{E}'_4 \int \nu U_{123} d\omega_3 \\ \left. - \Sigma \Sigma y_{14} \mathcal{E}'_4 \int (\nu_{123}/\nu - \nu^2) U_{123} d\omega_{34} \right\} + \dots$$

Il en résulte après quelques changements d'indices

$$W_1 = \int \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{E}'_2 d\omega_{12} + \int (\nu_{123} - \nu \nu_{13}) U_{12} y_{13} \mathcal{E}'_3 d\omega_{123} + \alpha \left\{ \int \nu_{12} U_{121} y_{12} \mathcal{E}'_2 d\omega_{12} \right. \\ + \int [(\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{13}) U_{121} y_{13} \mathcal{E}'_3 + (\nu_{123} - \nu \nu_{12}) U_{123} y_{12} \mathcal{E}'_2 + \nu_{123} U_{123} y_{13} \mathcal{E}'_3] d\omega_{123} \\ + \int (\nu_{1234} - \nu \nu_{124} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123} + \nu^2 \nu_{14}) U_{123} y_{14} \mathcal{E}'_4 d\omega_{1234} \left. \right\} + \alpha^2 \left\{ \int \nu_{12} U_{1212} y_{12} \mathcal{E}'_2 d\omega_{12} \right. \\ + \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{13}) U_{1212} y_{13} \mathcal{E}'_3 d\omega_{123} \\ + \int [(\nu_{123} - \nu \nu_{12}) U_{1213} + (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) U_{1232} + \nu_{123} U_{1231}] y_{12} \mathcal{E}'_2 d\omega_{123} \\ + \int \nu_{123} (U_{1213} + U_{1232} + U_{1231}) y_{13} \mathcal{E}'_3 d\omega_{123} + \int [(\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123} - \nu \nu_{124} + \nu_{12} \nu_{14}) U_{1213} \\ + (\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{124} \nu_{23} + \nu_{14} \nu_{23}) U_{1232} + (\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123}) U_{1231}] y_{14} \mathcal{E}'_4 d\omega_{1234} \\ + \int U_{1234} [(\nu_{1234} - \nu \nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{234} + \nu^2 \nu_{12}) y_{12} \mathcal{E}'_2 + (\nu_{1234} - \nu \nu_{123}) y_{13} \mathcal{E}'_3 + \nu_{1234} y_{14} \mathcal{E}'_4] d\omega_{1234} \\ + \int U_{1234} [\nu_{12345} - \nu \nu_{1235} - \frac{1}{\nu} \nu_{125} (\nu_{234} - \nu^3) - \frac{1}{\nu} \nu_{15} (\nu_{1234} - \nu \nu_{234} - \nu \nu_{123} \nu + \nu^4)] y_{15} \mathcal{E}'_5 d\omega_{12345} \left. \right\} \\ + \dots ;$$

les limites d'intégrations doivent être précisées à part de la manière suivante : un terme quelconque contient un facteur du type y_{1j} qui n'est pas explicité toutes les fois que J se confond avec 1 : les éléments $d\omega_1$ et $d\omega_j$ doivent décrire le volume Ψ ; les autres éléments décrivent tout le volume du fluide. On n'oubliera pas que \mathfrak{x} est nul hors du volume illuminé, si bien que $d\omega_j$ en particulier peut ne décrire en fait que le volume V . Les transformations du type (301) donnent immédiatement

$$\begin{aligned}
 (304) \quad W_1 = kT\beta \nu \Bigg[& \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathfrak{F}_2' d\omega_{12} + \alpha \Bigg\} \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} S_{121} \mathfrak{F}_1' d\omega_{12} \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2' + y_{13} \mathfrak{F}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{3} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - (\nu_{123} - \nu^3) \mathfrak{F}_1' \right] U_{123} d\omega_{123} \Bigg\} \\
 & + \alpha^2 \Bigg\{ \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} S_{1212} \mathfrak{F}_1' d\omega_{12} \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2' + y_{13} \mathfrak{F}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - \mathfrak{F}_1' (\nu_{123} - \nu \nu_{12}) \right] U_{1213} d\omega_{123} \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2' + y_{13} \mathfrak{F}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2') \nu_{23} \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - \mathfrak{F}_1' (\nu_{123} - \nu \nu_{23}) \right] U_{1232} d\omega_{123} \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2' + y_{13} \mathfrak{F}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \mathfrak{F}_1' \nu_{123} \right] U_{1231} d\omega_{123} \\
 & + \int \left[\frac{1}{4} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2' + y_{13} \mathfrak{F}_3' + y_{14} \mathfrak{F}_4') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{1234} \right. \\
 & - \frac{1}{3} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2' + y_{13} \mathfrak{F}_3') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathfrak{F}_1' + y_{12} \mathfrak{F}_2') (\nu_{234} - \nu^3) \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} \\
 & \left. - \mathfrak{F}_1' (\nu_{1234} - \nu \nu_{234} - \nu \nu_{123} + \nu^4) \right] U_{1234} d\omega_{1234} \Bigg\} + \dots \Bigg];
 \end{aligned}$$

des transformations du type (286) ont éliminé les termes indépendants de β ; dans les intégrales ramassées on a remplacé U par S et y_{12} par 1, dans ces intégrales il y a un certain arbitraire sur l'indice de \mathfrak{F}' .

Le résultat (304) présente la particularité remarquable de ne comporter aucun terme indépendant de β ; il peut se mettre sous une forme plus avantageuse grâce à l'intervention d'intégrales ramassées convenablement choisies. Remarquons d'abord que

$$\int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathfrak{F}_2' d\omega_2 = \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu^2 U_{12} y_{12} \mathfrak{F}_2' d\omega_2 = \int \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathfrak{F}_2' d\omega_2;$$

d'autre part, grâce à des transformations du type (286),

$$\int \left[\frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - \mathcal{E}_1' (\nu_{123} - \nu^3) \right] U_{123} d\omega_{213} =$$

$$(\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 2) \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} \mathcal{E}_1' d\omega_{123} + \int \nu_{123} U_{123} y_{13} \mathcal{E}_3' d\omega_{123} ;$$

d'autres transformations analogues permettent d'écrire enfin

$$(305) \quad W_1 = k T \beta \nu \left[\int \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{E}_2' d\omega_{12} + \alpha \left(\int \nu_{12} U_{121} y_{11} \mathcal{E}_1' d\omega_{12} + \int \nu_{123} U_{123} y_{13} \mathcal{E}_3' d\omega_{123} \right) \right.$$

$$+ \alpha^2 \left[\int \nu_{12} U_{1212} y_{12} \mathcal{E}_2' d\omega_{12} + \int \nu_{123} (U_{1213} y_{13} \mathcal{E}_3' + U_{1232} y_{12} \mathcal{E}_2' + U_{1231} y_{11} \mathcal{E}_1') d\omega_{123} \right.$$

$$\left. \left. + \int \nu_{1234} U_{1234} y_{14} \mathcal{E}_4' d\omega_{1234} \right] \right.$$

$$+ \dots + \mathcal{E} \mathcal{E}' (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 2) \left\{ \alpha \int \nu_{12} \mathbf{T}_{21} d\omega_{12} + \alpha \int (\nu_{123} - \nu^3) \mathbf{T}_{123} d\omega_{123} + \alpha^2 \int \nu_{12} \mathbf{T}_{1212} d\omega_{12} \right.$$

$$+ \alpha^2 \int [(\nu_{123} - \nu \nu_{12}) \mathbf{T}_{1213} + (\nu_{123} - \nu \nu_{23}) \mathbf{T}_{1232} + \nu_{123} \mathbf{T}_{1231}] d\omega_{123}$$

$$\left. \left. + \alpha^2 \int (\nu_{1234} - \nu \nu_{123} - \nu \nu_{234} + \nu^4) \mathbf{T}_{1234} d\omega_{1234} + \dots \right\} + \dots \right]$$

dans les termes soumis à l'opérateur $\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 2$ confondons α et α_0 ; alors apparaît, sous la forme que lui donnent les simplifications (286), une série que nous avons déjà vue figurer dans la théorie de la constante diélectrique. D'autre part posons

$$(306) \quad G_1 = \nu_1 \mathcal{E}_1 \exp (i p y_1) + \alpha \int \nu_{12} U_{21} \exp (i p y_2) d\omega_2$$

$$+ \alpha^2 \int \nu_{13} U_{131} \exp (i p y_1) d\omega_3 + \alpha^2 \int \nu_{123} U_{231} \exp (i p y_2) d\omega_{23} + \dots ;$$

il vient

$$(307) \quad W_1 = k T \beta \left\{ \alpha^{-1} \int [G_1 - \nu_1 \mathcal{E}_1 \exp (i p y_1)] \nu_1 \mathcal{E}_1' \exp (-i p y_1) d\omega_1 \right.$$

$$\left. + \int \nu \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_1' d\omega_1 \left(2 - \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \right) \left(\frac{4 \pi \nu^2}{\epsilon - 1} - \nu / \alpha \right) \right\} ;$$

les éléments $d\omega_1, d\omega_2$ décrivent le volume Ψ ; les autres éléments $d\omega_3, \dots$ décrivent tout le fluide.

5. Moyenne W_{II} et moyenne générale. — W_{II} est la moyenne de

$$\begin{aligned} & \Sigma \Sigma (U_{12} U_{12}' + y_{12} U_{12} U_{21}') + \Sigma \Sigma \Sigma (U_{12} U_{13}' + y_{12} U_{12} U_{23}' \\ & \quad + y_{13} U_{12} U_{31}' + y_{13} U_{12} U_{32}') + \Sigma \Sigma \Sigma y_{13} U_{12} U_{34}' \\ & - \Sigma \Sigma (U_{12} \mathcal{F}_1' + \mathcal{F}_1 U_{12}' + y_{12} U_{12} \mathcal{F}_2' + y_{12} \mathcal{F}_1 U_{21}') - \Sigma \Sigma \Sigma (y_{13} U_{13} \mathcal{F}_3' \\ & \quad + y_{12} \mathcal{F}_1 U_{23}') + \Sigma \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' + \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2', \end{aligned}$$

ce qui donne après quelques transformations

$$\begin{aligned} W_{II} = & 2 \int v_{12} S_{12} S_{12}' d\omega_{12} + 4 \int (v_{123} - v^3) S_{12} S_{13}' d\omega_{123} \\ & + \int [v_{1234} - v^2(v_{13} + v_{14} + v_{23} + v_{24}) + 3v^4] S_{12} S_{34}' d\omega_{1234} \\ & + kT\beta \int d\omega^2 \left(\int v_{12} U_{12} y_{12} d\omega_1 \times \int v_{12} U_{12}' y_{21} d\omega_1 \right); \end{aligned}$$

les termes indépendants de β ne comprennent que des intégrales ramassées dont l'ensemble peut s'écrire encore

$$\begin{aligned} & \frac{1}{10} \int [\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_1' + 3\mathbf{P}_1 \times \mathbf{P}_1'] d\omega_1 \cdot \left\{ 4 \int v_{12} r^{-6} d\omega_2 + 4 \int (v_{123} - v^3) r_{12}^{-3} r_{23}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} \right. \\ & \quad \left. + \int [v_{1234} - v^2(v_{13} + v_{23} + v_{14} + v_{24}) + 3v^4] r_{12} r_{34}^{-3} (3 \cos^2 \varphi - 1) d\omega_{234} \right\}, \end{aligned}$$

φ est l'angle des deux segments $M_1 M_2$ et $M_3 M_4$. Je ne crois pas utile d'imprimer les calculs ni les résultats relatifs à W_{III} qui, sont encore bien plus compliqués, mais qui m'ont servi à contrôler de développement qui suit.

En rassemblant nos différentes moyennes d'après (266) il vient

$$\begin{aligned} (308) \quad 2p^{-4} I = & \int G_1 G_1' d\omega_1 \cdot \left\{ kT\beta [8\pi\alpha v^2(\epsilon - 1)^{-2} \frac{\partial}{\partial v} \epsilon - 1] \right. \\ & \left. + \frac{1}{10} \alpha^2 v^2 [1 + 3(\mathbf{P} \times \mathbf{P}')/\mathcal{E}\mathcal{E}] [4 \int v_{12} r^{-6} d\omega_2 + \dots] + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Interprétons le paramètre G introduit en (306); ce paramètre doit apparaître, dans la théorie moléculaire classique, toutes les fois que certaines molécules émettent de la lumière dans un milieu dense. Partons de l'hypothèse suivante: dans un fluide homogène toute molécule qui a son centre dans l'élément $d\omega_1$, que nous supposons très petit devant les dimensions moléculaires, est une source autonome de lumière; désignons par \mathbf{P}_1 le moment électrique qu'elle aurait si elle rayonnait dans le vide; comme elle est placée en réalité dans un fluide, son rayonnement polarise

les molécules voisines ce qui a pour effet de superposer au moment de polarisation autonome un moment de polarisation induite ; nous admettrons que ce dernier se calcule comme pour une molécule ordinaire. Le champ moyen rayonné dans le vide par la source de lumière serait, au point M_2 ,

$$\mathbf{E}_2 = \nu \mathbf{R}_{21} \mathbf{P} d\omega_1 ;$$

vis-à-vis du fluide qui entoure $d\omega_1$ ce champ peut être assimilé à un champ extérieur ; la formule (234) s'applique donc ici et donne la polarisation induite moyenne $\mathbf{P}(M)$ cependant que (236) donne en fonction de la polarisation le champ électrique moyen :

$$(236) \quad \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2 + \int_{\mathbf{c}} \nu \mathbf{R}_{23} \mathbf{P}_3 d\omega_3 ;$$

il est facile de voir que

$$p^2 r_0^{-1} G_1 d\omega_1$$

représente, à un facteur constant près modifiant la phase et sans intérêt, la composante suivant O_x du champ électrique envoyé au point d'observation par l'ensemble du fluide sous l'influence de l'élément $d\omega_1$. Remarquons encore qu'à l'intérieur du fluide (234) peut être remplacé par

$$(219) \quad 4\pi \nu \mathbf{P}_2 = (\varepsilon - 1) \mathbf{E}_2.$$

Éliminons \mathbf{E}_2 entre (219) et (236). Il vient

$$4\pi \nu \mathbf{P}_2 / (\varepsilon - 1) = \mathbf{E}_2 + \int \nu \mathbf{R}_{23} \mathbf{P}_3 d\omega_3 ;$$

Pour résoudre cette équation, généralisons d'abord l'opérateur \mathbf{R}_{12} ; celui-ci est fonction de p , et peut se noter $\mathbf{R}_{12}(p)$. Pour les problèmes relatifs à l'intérieur du fluide, il est avantageux de considérer

$$(309) \quad \mathbf{R}_{12}(p\sqrt{\varepsilon}) ;$$

nous allons montrer que la polarisation induite moyenne au point M_3 est donnée par

$$(310) \quad \nu \mathbf{R}_{31}(p\sqrt{\varepsilon}) \mathbf{Q} d\omega_1,$$

où \mathbf{Q} est un vecteur qui sera déterminé plus loin. L'expression (310) devient infinie quand M_3 se confond avec M_1 ; pour que l'intégrale de (236) ait un sens il ne suffit plus de réserver une alvéole

cylindrique, infiniment petite, interdite à M_3 , autour de M_2 , il faut aussi réserver une alvéole infiniment petite, cette fois-ci sphérique, autour de M_1 . D'autre part, l'intégrale en question peut se transformer en intégrale de surface. Désignons par \mathcal{F}_{3x} , \mathcal{F}_{3y} , \mathcal{F}_{3z} , les composantes suivant les axes du vecteur \mathbf{P}_3 ; la composante suivant O_x de $\mathbf{R}_{23}(p)\mathbf{P}_3$ peut s'écrire

$$\left[\mathcal{F}_{3x} p^2 + \mathcal{F}_{3x} \frac{\partial^3}{\partial x_3^3} + \mathcal{F}_{3y} \frac{\partial^2}{\partial x_3 \partial y_3} + \mathcal{F}_{3z} \frac{\partial^2}{\partial x_3 \partial z_3} \right] r^{-1} \exp(-ipr), \text{ avec } r = r_{23};$$

comme on a

$$\Delta \mathcal{F}_3 = -p^2 \mathcal{F}_3$$

$$\Delta r^{-1} \exp(-ipr) = -p^2 r^{-1} \exp(-ipr)$$

avec

$$\Delta = \partial^2 / \partial x_3^2 + \partial^2 / \partial y_3^2 + \partial^2 / \partial z_3^2,$$

il vient

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon) \int p^2 \mathcal{F}_{3x} r^{-1} \exp(-ipr) d\omega_3 \\ = \int [r^{-1} \exp(-ipr) \Delta \mathcal{F}_{3x} - \mathcal{F}_{3x} \Delta r^{-1} \exp(-ipr)] d\omega_3, \end{aligned}$$

ce que le théorème de Green permet de transformer en une intégrale de surface

$$\int \{ r^{-1} \exp(-ipr) (\mathbf{grad} \mathcal{F}_{3x} \times \mathbf{n}) - \mathcal{F}_{3x} [\mathbf{n} \times \mathbf{grad} r^{-1} \exp(-ipr)] \} d\sigma - 4\pi \mathcal{F}_{2x}$$

$d\sigma$ est l'élément de surface décrit par le point M_3 , soit la surface qui limite le fluide et le sépare du vide et aussi la surface de l'alvéole sphérique, mais non celle de l'alvéole cylindrique. \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal à cette surface, dirigé de l'intérieur du fluide vers l'extérieur. Figure également l'opérateur

$$\mathbf{grad} = \partial / \partial x_3, \partial / \partial y_3, \partial / \partial z_3.$$

On a en outre

$$\int \mathbf{S} \mathcal{F}_{3x} \frac{\partial}{\partial x_3} [\partial r^{-1} \exp(-ipr) / \partial x_3] d\omega_3 = \int [\partial r^{-1} \exp(-ipr) / \partial x_3] (\mathbf{n} \times \mathbf{P}_3) d\sigma$$

en remarquant que

$$\text{div} \mathbf{P}_3 = 0;$$

l'intégrale de surface est nulle sur les alvéoles et concerne seulement la surface du fluide. Ainsi

$$(311) \quad \int_G \mathbf{R}_{23}(\mathbf{p}) \mathbf{P}_3 d\omega_3 = 4\pi \mathbf{P}_2 / (\varepsilon - 1) + \int [\mathbf{grad} r^{-1} \exp(-ipr)] (\mathbf{n} \times \mathbf{P}_3) d\sigma \\ + (\varepsilon - 1)^{-1} \int \{ \mathbf{P}_3 [\mathbf{n} \times \mathbf{grad} r^{-1} \exp(-ipr)] \\ - r^{-1} \exp(-ipr) (\mathbf{n} \times \mathbf{grad}) \mathbf{P}_3 \} d\sigma ;$$

la surface fluide-vide donne lieu à des phénomènes de réflexion et de réfraction qui sont interprétés par les intégrales correspondant à cette surface. Nous négligerons ici ces phénomènes et par suite les intégrales qui les interprètent grâce au fait que le fluide occupe sensiblement un volume sphérique centré sur M_1 . Seule subsiste une intégrale limitée à la surface de l'alvéole sphérique dont la valeur est

$$- \frac{4}{3} \pi (2\varepsilon + 1) \mathbf{R}_{21}(p) \mathbf{Q} / (\varepsilon - 1) ;$$

les équations (219) et (236) sont vérifiées en prenant

$$(312) \quad \mathbf{Q} = [(\varepsilon - 1)/4\pi][3/2(\varepsilon + 1)] \mathbf{P}_1$$

Si le point d'observation était dans le fluide, il recevrait suivant Ox le champ électrique

$$(313) \quad 3\nu p^2 \varepsilon r_0^{-1} \mathcal{E}_L d\omega_1 / (2\varepsilon + 1)$$

à un facteur de phase près. Ce point est en fait à l'extérieur du fluide, la conservation de l'énergie nous conduit à multiplier ce champ par $\varepsilon^{1/4}$. Nous n'avons pas à appliquer ici les équations rigoureuses de continuité puisque la réflexion qui accompagne la réfraction est négligée. Ce qui donne finalement à un facteur de phase près

$$(314) \quad G_1 = [3/(2\varepsilon + 1)] \varepsilon^{5/2} \nu \mathcal{E}_L,$$

et, en revenant à l'ancienne notation de \mathcal{E}_x ,

$$(315) \quad \int_V G_1 G'_1 d\omega_1 = [3/(2\varepsilon + 1)]^2 \varepsilon^{5/2} \nu^2 \mathcal{E} \mathcal{E}' V ;$$

ce résultat nous montre que l'intensité diffusée est proportionnelle au volume diffusant. Bien entendu V est ici le véritable volume diffusant et non plus le volume purement géométrique défini plus haut.

6. Rapport de Rayleigh. — Pour définir d'une manière générale le rapport auquel est attaché le nom de lord Rayleigh, il faut renoncer à certaines hypothèses restrictives qui ont servi dans les calculs précédents et par contre préciser un élément géométrique du montage expérimental : 1° la lumière incidente peut être suivant les cas la lumière blanche ou de la lumière monochromatique ou une lumière d'une autre composition spectrale ; son état de polarisation peut présenter l'un quelconque des états possibles, en particulier il peut s'agir de lumière naturelle ; 2° la lumière incidente pénètre dans le fluide par une réfraction normale. Rappelons que le volume diffusant est au centre d'une grande sphère de fluide.

On considère : 1° l'éclairement produit par le faisceau incident, avant qu'il ne pénètre dans le fluide, sur un écran normal ; 2° le volume diffusant, désigné ci-dessus par V ; 3° l'intensité, dans la direction d'observation, de la source lumineuse constituée par le volume diffusant et observée soit avec un nicol analyseur soit sans nicol. Les deux grandeurs photométriques pourront être exprimées soit avec les unités énergétiques soit dans un système d'unités physiologiques.

Le rapport de Rayleigh est par définition le quotient

$$(316) \quad \mathcal{R} = \text{intensité} / (\text{volume} \times \text{éclairement}) ;$$

sa valeur numérique dépend de l'unité de longueur : nous adopterons le centimètre. Le rapport s'exprime alors en cm^{-1} .

Les recherches précédentes aboutissent à une expression théorique de ce rapport avec les hypothèses et conventions suivantes : lumière incidente monochromatique polarisée rectilignement ; fluide constitué de molécules monoatomiques et isotropes soumis à la statistique classique ; observation à travers un nicol analyseur ; les pertes par réflexion sont négligées.

La formule (308) donne l'intensité diffusée exprimée en fonction de $\mathcal{E}\mathcal{E}'V$ par l'intermédiaire de (315).

Soit E la composante du champ électrique incident parallèle à Ox ; on a, en négligeant les pertes par réflexion,

$$(317) \quad \sqrt{2}\mathcal{E}\mathcal{E}' = [(\epsilon - 1)/4\pi]^2 \epsilon^{-1/2} EE'$$

cependant que l'éclairement dans la section droite du faisceau est mesuré par le produit scalaire

$$(318) \quad \frac{1}{2} \mathbf{E} \times \mathbf{E}' ;$$

je rappelle que Oy est la direction d'observation, Ox la direction du vecteur électrique de l'onde recueillie à travers le nicol ; désignons par U l'angle du vecteur E avec le plan xOz , par V l'angle formé par la projection normale de ce vecteur sur ce plan avec Ox — la notation V pour représenter un volume n'est plus utilisée dans les lignes suivantes. On a

$$(319) \quad EE' = \cos^2 U \cdot \cos^2 V \cdot (E \times E')$$

et par suite, en désignant par H l'expression complexe, indépendante du montage, autrement dit des angles U et V ,

$$(320) \quad v^{-2} \left\{ 4 \int v_{12} r^{-6} d\omega_2 + 4 \int (v_{123} - v^3) r_{12}^{-3} r_{13}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} \right. \\ \left. + \int [v_{1234} - (v_{13} + v_{14} + v_{23} + v_{24}) + 3v^4] r_{12}^{-3} r_{34}^{-3} (3 \cos^2 \varphi - 1) d\omega_{234} \right\},$$

il vient

$$(321) \quad \Re(U, V) = \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon / (2\varepsilon + 1)]^2 \left\{ \cos^2 U \cos^2 V k T [8\pi \alpha v \partial \varepsilon / \partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] \right. \\ \left. + 1/10 (\cos^2 U \cos^2 V + 3) \alpha^2 (\varepsilon - 1)^2 H \right\};$$

cette formule n'est pas absolument rigoureuse : le terme qui contient H n'est que le premier d'une série entière en α dont les autres termes ont été négligés en raison de la petitesse de α . Je me suis assuré d'ailleurs que la formule (321) ne change pas de forme lorsqu'on tient compte aussi du deuxième terme : le facteur caractéristique

$$\cos^2 U \cos^2 V + 3$$

susbiste ; H est remplacé par une expression plus complexe qui dépend maintenant linéairement de α , mais qui ne dépend toujours pas de U et de V : la relation (321) peut donc être regardée comme très satisfaisante, il est seulement un peu sommaire de se contenter de mettre H sous la forme (320).

Il est commode pour discuter la formule (321) de considérer le faisceau incident comme fixe : des changements dans les angles U et V correspondent à une modification dans l'orientation des axes Oy et Ox ; en particulier une rotation de l'analyseur, autrement dit une rotation de Ox autour de Oy , est mesurée par V ; on voit alors qu'il y a lieu de séparer dans (321) deux termes, l'un est

$$(322) \quad 0,3\pi^2 \lambda^{-4} [3\alpha(\varepsilon - 1)\varepsilon / (2\varepsilon + 1)]^2 H$$

auquel correspond de la lumière complètement dépolarisée et diffusée avec la même intensité dans toutes les directions. Naturellement H est nécessairement positif. L'autre terme est

$$(323) \quad \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \cos^2 U \cos^2 V \{ kT [8\pi \alpha \nu \partial \varepsilon / \partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 0,1 \alpha^2 (\varepsilon - 1)^2 H \},$$

il lui correspond de la lumière complètement polarisée ; la direction du vecteur électrique s'obtient en projetant le vecteur électrique \mathbf{E} de l'onde incidente sur le plan xOy ; la répartition dans l'espace de l'intensité lumineuse est la même que s'il s'agissait d'une molécule isolée isotrope rayonnant sous l'influence du champ extérieur \mathbf{E} . Supprimons le nicol analyseur ; le rapport \mathfrak{R} prend pour expression

$$(324) \quad \mathfrak{R}(U, 0) + \mathfrak{R}(U, \pi/2) = \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \{ \cos^2 U kT [8\pi \alpha \nu \partial \varepsilon / \partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 0,1 (\cos^2 U + 6) \alpha^2 (\varepsilon - 1)^2 H \};$$

le flux total Φ rayonné par l'unité de volume sous l'influence de l'éclairement unité s'en déduit

$$(325) \quad \Phi = \frac{8}{3} \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \{ kT [8\pi \alpha \nu \partial \varepsilon / \partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + \frac{22}{15} \alpha^2 (\varepsilon - 1)^2 H \};$$

Φ est en même temps le coefficient d'absorption apparent qui permet de prévoir l'affaiblissement du faisceau incident dû à la diffusion par la formule, dont les notations sont faciles à comprendre,

$$\Phi_2 = \Phi_1 \exp(-\Phi x).$$

Dans les montages expérimentaux courants la lumière incidente est naturelle et se propage normalement à Oy . Le rapport de Rayleigh avec analyseur ne dépend alors que de l'angle V ; son expression est

$$(326) \quad \mathfrak{R}(V) = \frac{1}{2} [\mathfrak{R}(U, V) + \mathfrak{R}(U + \pi/2, V)] = \frac{1}{2} [\mathfrak{R}(0, V) + \mathfrak{R}(\pi/2, V)],$$

sa valeur maximum correspond à $V = 0$:

$$(327) \quad \mathfrak{R}(0) = \frac{1}{2} \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \{ kT [8\pi \alpha \nu \partial \varepsilon / \partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 0,7 \alpha^2 (\varepsilon - 1)^2 H \};$$

sa valeur minimum correspond à $V = \pi/2$;

$$(328) \quad \Re(\pi/2) = 0,3\pi^2\lambda^{-4}[3\alpha(\varepsilon - 1)\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2H ;$$

le rapport de Rayleigh relatif à l'observation sans analyseur est

$$(329) \quad \Re = \Re(0) + \Re(\pi/2) = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}[3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2\{kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 1,3\alpha^2(\varepsilon - 1)^2H\} ;$$

prises chacune à part les trois dernières formules ne sont guère vérifiables en raison de la difficulté d'estimer H ; mais l'expérience donne le rapport de dépolarisation

$$(330) \quad \Delta = \Re(\pi/2) : \Re(0) ;$$

le système d'équations (327), (328), (330) se résout par rapport à H après élimination de $\Re(\pi/2)$ et de $\Re(0)$; l'expression obtenue est portée dans (329), ce qui met \Re sous la forme

$$(331) \quad \Re = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}[3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2]\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} ;$$

cette relation se simplifie lorsque le fluide est modérément dense parce qu'alors il est légitime d'employer la formule de Lorenz-Lorentz pour calculer $\partial\varepsilon/\partial P$. Par dérivation membre à membre, cette formule donne

$$(332) \quad 8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P = 2\beta(\varepsilon - 1)^2 ;$$

le rapport de Rayleigh pour un fluide modérément dense se formule donc

$$(333) \quad \Re = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}[3(\varepsilon - 1)\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2kT\beta\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} ;$$

enfin, pour un fluide peu dense, c'est-à-dire dont la molécule occupe un volume comparable à $22,4 \text{ dm}^3$, ε est très voisin de 1, H négligeable, ce qui permet d'écrire

$$(334) \quad \Delta = 0 \quad \text{et} \quad \Re = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}(\varepsilon - 1)^2kT\beta ;$$

naturellement des simplifications analogues peuvent être apportées à (321) et aux autres équations qui en dérivent.

Il n'est pas nécessaire d'épiloguer longuement sur la comparaison entre la formule théorique (331) et les formules qui résultèrent de travaux antérieurs : Rocard a ruiné les différentes formules fondées sur la théorie phénoménologiste d'Einstein et je ne puis mieux faire que de renvoyer soit à son mémoire [1] soit à l'ouvrage de Cabannes et Rocard [2], p. 214, pour l'étude critique de ces

anciennes formules. Rocard a ensuite remis en honneur une formule donnée d'abord par Vessot King ; la théorie, après avoir subi quelques modifications, se résume dans les relations (334) : Vessot King avait mis le coefficient de compressibilité adiabatique à la place du coefficient isotherme ; Rocard, en s'appuyant, sur une analyse insuffisamment moléculaire d'Ornstein et Zernike, multipliait β par un facteur correctif ; en dernier lieu Cabannes [2, p. 230], qui utilisait cette fois une partie tout à fait solide de l'analyse des mêmes auteurs, analyse résumée par (279), a montré qu'il n'y avait pas à multiplier β par un tel facteur et a mis la théorie sous la forme définitive (334). L'ancienne et la nouvelle théorie sont équivalentes pour un gaz peu dense.

Dans nos calculs le système (334) apparaît comme une première approximation lorsque le second membre de (256) est limité à son premier terme ; j'ai indiqué après l'équation (262) pourquoi cette approximation est insuffisante. Rocard avait déjà cherché à supprimer en partie ce défaut dans sa théorie du champ moléculaire [2, p. 265] ; ses calculs reposaient sur des considérations intuitives quant à la structure des liquides : l'intuition doit céder le pas devant une déduction rigoureuse lorsque celle-ci est possible, même si la compréhension des phénomènes est dès lors moins directe. La déduction n'a pas été correcte du premier coup : j'ai d'abord publié [61] des conclusions inexactes dues à une mauvaise interprétation des termes qui ont été rassemblés ensuite pour constituer la série G_1 (306). En particulier l'affirmation simple énoncée primitivement : « les interactions moléculaires ne dépolarisent en aucun cas la lumière », est fausse ; elle se traduisait par

$$\Delta = 0.$$

Le rapport de Rayleigh en lumière incidente naturelle (329) est la somme de deux termes, l'un entièrement calculable, auquel correspond de la lumière diffusée complètement polarisée ; l'autre, incomplètement calculable, auquel correspond de la lumière fortement dépolarisée dans le rapport exactement connue 6/7. Grâce à cette particularité, nous sommes parvenu à la formule (331) entièrement calculable où figure le facteur caractéristique

$$(335) \quad (6 + 6\Delta)/(6 - 7\Delta).$$

Le même fait se présente dans le calcul de la diffusion de la lumière par un gaz à molécules anisotropes donné d'abord par Cabannes [62] à la suite de la théorie de Rayleigh de la diffusion par une molécule anisotrope isolée [63], calcul qui reste satisfaisant avec la théorie ondulatoire. Dans ce cas, le rapport de Rayleigh se compose aussi de deux termes : l'un, dû aux fluctuations en densité, correspond à de la lumière diffusée complètement polarisée ; l'autre, dû aux rotations, correspond à de la lumière fortement dépolarisée. Le rapport de dépolarisation relatif à ce second terme est de 6/7 si la molécule est constituée d'atomes isotropes. Il en résulte que le facteur (335) apparaît aussi dans l'expression suivante du rapport \mathfrak{R} pour les gaz peu denses anisotropes

$$(336) \quad \mathfrak{R} = \frac{1}{2} \pi^2 \lambda^{-4} (\epsilon - 1)^2 k T \beta (6 + 6\Delta) / (6 - 7\Delta).$$

En rapprochant (336) de (331) on voit que la même formule générale (331) s'applique :

1° aux fluides, denses ou non, à molécules isotropes.

2° aux fluides peu denses à molécules isotropes ou anisotropes.

Nous essaierons d'extrapoler et de vérifier si elle s'applique également aux fluides denses à molécules anisotropes au risque, il est vrai, de prêter le flanc, entre autres, aux critiques formulées à la fin du chap. IV, 1. Le paramètre α sera alors considéré comme la polarisibilité moléculaire globale. Je rappelle que l'ancienne théorie sans champ moléculaire aboutissait, pour les liquides à molécules anisotropes, à la même formule (336) que pour les gaz.

L'aspect thermodynamique de (331) est remarquable : il y a lieu de se demander si quelque démonstration élégante purement thermodynamique et nullement statistique permettrait d'y parvenir directement : c'est là une question qui restera à examiner, il est évident toutefois que la thermodynamique est incapable de donner seule l'expression (330) du rapport de dépolarisation.

7. Application au Benzène et à l'Eau. — Nous avons obtenu l'expression du rapport de Rayleigh :

$$(331) \quad \mathfrak{R} = 27 \pi^2 \lambda^{-4} [\epsilon / (2\epsilon + 1)]^2 k T [8 \pi \alpha \nu \partial \epsilon / \partial P - \beta (\epsilon - 1)^2] \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta}$$

avec les hypothèses suivantes : la lumière incidente et monochromatique, non polarisée, l'angle de diffusion est de 90° ; le volume

diffusant est au centre d'une sphère beaucoup plus grande de fluide ; le milieu d'observation est le vide ; l'observation a lieu sans analyseur, elle élimine le spectre Raman. Les molécules sont de structure simple, toutes identiques, de préférence monoatomiques. Le fluide est en équilibre thermodynamique. La longueur d'onde de la lumière incidente est grande devant les dimensions moléculaires. Voici les notations

- λ longueur d'onde dans le vide,
- ε carré de l'indice de réfraction,
- k ou R/N_0 , constante de Boltzmann,
- T température absolue,
- α polarisabilité d'une molécule,
- ν nombre de molécules dans l'unité de volume,
- P pression,
- $\partial\varepsilon/\partial P$ dérivée à température constante,
- Δ rapport de dépolarisation mesuré en lumière incidente naturelle après exclusion de l'effet Raman.

Le paramètre α se déduit de la mesure de l'indice de réfraction par rapport au vide du fluide à l'état de gaz peu dense ; la molécule gramme occupant par exemple un volume de 22,4 dm³, à l'aide de la formule de Lorenz-Lorentz, qui s'écrit pour un tel gaz

$$\sqrt{\varepsilon} - 1 = 2\pi\alpha\nu$$

éliminons α ; calculons une fois pour toute le produit

$$27\pi^2 k,$$

il vient :

$$(337) \quad \mathfrak{R} = 3,61 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{-4} \frac{n^4}{(2n^2 + 1)^2} T \left[8n \frac{n_g - 1}{M} V d \frac{\partial n}{\partial P} - \beta(n^2 - 1)^2 \right] \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta}$$

avec les nouvelles notations suivantes :

- n indice de réfraction du fluide en expérience,
- d sa densité,
- n_g indice de réfraction par rapport au vide du fluide à l'état de gaz peu dense,
- V volume moléculaire pendant la mesure de n_g ,
- M masse moléculaire.

Les unités sont les suivantes :

- λ microns,
- P atmosphères,
- \mathfrak{R} cm⁻¹.

Dans le cas d'un gaz modérément comprimé, par exemple l'argon comprimé à cent atmosphères, à la température ordinaire, il est légitime de calculer $\partial n / \partial P$ en dérivant membre à membre la relation de Lorenz-Lorentz. Le rapport de Rayleigh est alors donné par (333), qui s'écrit avec les nouvelles notations

$$(338) \quad \mathfrak{R} = 3,61 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{-4} [(n^2 - 1)n^2 / (2n^2 + 1)]^2 T\beta \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta};$$

enfin, pour un gaz voisin des conditions normales de température et de pression, l'expression de \mathfrak{R} se simplifie encore et prend la forme classique

$$(339) \quad \mathfrak{R} = 0,401 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{-4} (n^2 - 1)^2 T\beta \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta}.$$

La signification exacte de \mathfrak{R} et de Δ doit être soulignée. Nous supposons toujours que la lumière incidente est monochromatique. La lumière diffusée par un fluide quelconque, monoatomique ou non, est complexe et comprend des radiations de longueurs d'ondes différentes correspondant : 1° à l'agitation thermique ; 2° aux rotations des molécules s'il y en a ; 3° aux oscillations intermoléculaires ; 4° aux vibrations intramoléculaires. De ces radiations les unes ont une fréquence nettement distincte de celle de la radiation incidente : ce sont les radiations Raman ; les autres forment au voisinage de la radiation incidente un spectre dont la largeur en nombre d'ondes par centimètre ne dépasse pas 300 cm^{-1} pour les molécules assez grosses que sont les molécules organiques ordinaires ; l'ensemble en sera désigné sous le nom de radiation Rayleigh. La nomenclature ainsi adoptée est purement expérimentale, elle laisse de côté la distinction entre radiations cohérentes et radiations incohérentes à laquelle conduit la théorie ondulatoire. Dans un gaz peu dense les vibrations intermoléculaires sont absolument négligeables. Le spectre Rayleigh résulte de l'agitation thermique et des rotations. Le spectre Raman de vibrations intramoléculaires a une intensité proportionnelle, à peu près, à la densité ; il est assez faible dans un gaz pour qu'on puisse attribuer au rayonnement Rayleigh seul les valeurs de \mathfrak{R} et de Δ mesurées sur la diffusion globale.

Dans un liquide, il y a des vibrations intermoléculaires ; elles ne se distinguent d'ailleurs pas d'une manière tranchée des mouvements plus désordonnés désignés sous le nom d'agitation

thermique. La formule (331) n'a de chance de s'appliquer à un liquide que si les vibrations intermoléculaires ont des fréquences de même ordre de grandeur que les fréquences de rotation dans les gaz, de manière à donner une diffusion qui s'incorpore au spectre Rayleigh, comme c'est d'ailleurs le cas pour l'agitation thermique, proprement dite. L'eau est jusqu'à présent la seule substance usuelle vraiment suspecte à cet égard avec ses bandes de vibrations intermoléculaires, d'ailleurs pas très intenses, qui correspondent aux fréquences (Magat [5])

$$60 \quad 176 \quad 500 \quad 700 \text{ cm}^{-1};$$

l'eau est évidemment à part en raison du faible volume de ses molécules et de leur fort moment électrique. Ainsi, pour presque tous les liquides purs les responsabilités des vibrations et des mouvements moléculaires dans la diffusion se classent simplement : le spectre Raman se rattache aux fréquences intramoléculaires ; le spectre Rayleigh aux divers aspects de l'agitation thermique. La classification est la même que pour les gaz, mais pour les liquides la diffusion Raman n'a pas une intensité négligeable.

A la suite de ces remarques, nous admettons que les valeurs de κ , et de Δ qui figurent dans nos formules sont celles qui correspondent au spectre Rayleigh. Il convient de noter que les vues précédentes négligent la diffusion qui résulte de transitions intramoléculaires entre états dégénérés de même niveau énergétique, diffusion qui s'ajoute au spectre Rayleigh (voir [9], p. 223).

La formule (339) pour un gaz peu dense a été contrôlée à différents points de vue ; le lecteur se reportera pour cette question à la conférence rapport de Cabannes [2]. Il n'y a pas de mesures sur un gaz comprimé : une telle étude reste à faire et permettrait de discuter la validité du facteur

$$[(n^2 - 1)n^2/(2n^2 + 1)]^2$$

dans la formule (338).

Reste le cas des liquides. Aucune mesure n'a été faite sur un liquide monoatomique, il n'y a donc actuellement aucun moyen de contrôler la relation (331) ou (337) dans son domaine de stricte validité théorique. Nous allons essayer d'appliquer cette relation à d'autres liquides ; fort peu de liquides malheureusement sont utilisables parce que (337) fait intervenir un assez grand nombre

de paramètres qui n'ont été tous mesurés sur la même substance qu'exceptionnellement.

Les données ne manquent pas sur les indices de réfraction, du moins à la température ordinaire ; la dispersion est connue. Les valeurs de la densité également. Le coefficient de compressibilité β a souvent été mesuré ; il dépend fortement des limites de pression entre lesquelles a été comprimé le liquide ; les anciennes mesures doivent être extrapolées pour une variation faible de pression de manière à aboutir réellement au calcul d'un coefficient différentiel. Les mesures de Tyrer [64] suppriment heureusement cette complication, elles vont depuis 0° jusque vers 80 ou 120° suivant les liquides.

L'indice de réfraction par rapport au vide n_c du fluide observé à l'état gazeux n'a été mesuré que pour les fluides les plus simples. Les nombres publiés correspondent généralement à un volume moléculaire V de 22,4 dm³. Les mesures successives données par un même auteur (Lowery [69]) ne sont pas très concordantes : $n_c - 1$ n'est peut-être pas connu avec une précision supérieure à 1 %. La dispersion n'a pas toujours été étudiée.

Le paramètre différentiel $\partial n / \partial P$ n'a été mesuré qu'à la température ordinaire ; les valeurs trouvées sont inférieures de 20 à 30 % aux nombres qui résultent de la différentiation de la formule de Lorenz-Lorentz. Ces mesures sont dues à Zehnder, Röntgen et Zehnder [65], Himstedt et Wertheimer [66], Eisele [67] ; elles ont souvent été accompagnées de l'étude de la dispersion, malheureusement dans un domaine de fréquences un peu restreint.

Le rapport de dépolarisation Δ et le rapport de Rayleigh \mathfrak{R} doivent être mesurés en principe avec un monochromateur exact sur le faisceau incident et avec un monochromateur relatif à la même zone spectrale, mais moins rigoureux, sur le faisceau émergent. La faible intensité des faisceaux diffusés ne permet pas de s'astreindre à ces deux précautions. Il y a deux types de mesures : dans les unes, on se contente d'examiner la lumière diffusée à l'aide d'un spectrographe à prismes dont la fente est assez large : le spectre de fluorescence peut gêner ; avec une source de lumière comme l'arc au mercure, le spectre Raman n'est un inconvénient que s'il présente par malheur des raies dans le domaine de radiations examinées. Dans d'autres mesures une série d'écrans colorés forment un monochromateur approximatif qui peut être disposé

successivement sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé : si avec les deux dispositions les mesures de Δ et de \mathcal{R} donnent le même résultat, l'effet Raman et la fluorescence ont un effet négligeable ; au cas contraire la mesure ne peut être utilisée sans complications : c'est là la méthode du déplacement de l'écran, qui convient pour le benzène d'après Turner [68] et pour bien d'autres hydrocarbures d'après Canals et Peyrot [70] — les observations de Canals et Peyrot ne concernent que Δ .

Nous devons des mesures de Δ au spectrographe à Raman, Venkateswaran, Ranganadham, Krishnan et Sircar, Mitra [71] et à Rousset [59]. Pour le sulfure de carbone par exemple, les résultats varient entre 0,65 (Ranganadham) et 0,62 (Rousset) : les valeurs correspondantes du facteur (340) $(1 + \Delta)/(6 - 7\Delta)$ diffèrent de 15 %. Notons l'importance du monochromateur ; Rousset [72] trouve, pour le tétrachlorure de carbone en diffusion totale, le rapport 0,051 et, pour le spectre Rayleigh seul, le rapport 0,033 ; les valeurs correspondantes du facteur (340) diffèrent de plus de 10 %.

Un grand nombre de mesures de \mathcal{R} sont antérieures à 1926 et par suite antérieures à l'étude de l'effet Raman. Elles sont peu concordantes et furent souvent effectuées sans aucun dispositif monochromateur. Une autre cause d'erreur a sans doute été aussi une élimination insuffisante des lumières parasites. Ces mesures ont été discutées dans la conférence — rapport de Cabannes [2, p. 175]. Comme mesures plus récentes et répondant à nos desideratas, il n'y a guère à citer que : 1° l'étude très minutieuse du benzène par Turner [68], au voisinage de 23°, \mathcal{R} et Δ sont mesurés pour un grand nombre de longueurs d'onde avec déplacement de l'écran ; les mesures de \mathcal{R} se sont que des mesures relatives ; 2° les mesures de Peyrot [73], dont le détail n'est pas encore publié. Peyrot utilise la longueur d'onde 4358 Å, complète les mesures de Turner par une mesure absolue de \mathcal{R} pour le benzène, mesure \mathcal{R} et Δ pour une dizaine de liquides à la température ordinaire et confirme les mesures anciennes qui paraissaient les plus correctes, celles de Martin et Lehrman, sur l'éther et de Cabannes et Daure sur le benzène, 3° l'étude de la variation de \mathcal{R} avec la température par Jogarao, dont il sera reparlé plus loin.

Il résulte du résumé précédent que le benzène est la substance

la mieux connue. Nous allons utiliser les données qui le concernent pour essayer de contrôler la formule (337). Les données relatives à Δ , que Turner et Krishnan ont trouvé sans dispersion, sont les suivantes :

Cabannes et Garnier (lumière totale).....	0,41		
Turner (déplacement de l'écran)	0,415 à 23°		
Peyrot	0,42		
Venkateswaran	} monochromateur à prismes	{	
Ranganadham.			0,42
Rousset			0,425
Krishnan			0,44
		0,455	
Ramachandra Rao (lumière totale)	{	0,44 à 10°	
		0,44 à 40° ;	

Ces deux dernières mesures sont mentionnées pour souligner l'absence d'effet de la température dans l'intervalle qui intéresse l'ensemble des mesures des autres auteurs. L'emploi du monochromateur à prismes est sans doute plus difficile que l'emploi d'un écran absorbant, sans être beaucoup plus sûr ; nous retiendrons donc surtout les mesures par déplacement de l'écran, et en particulier la mesure de Turner parce qu'elle a porté sur la longueur d'onde $0,589\mu$ à laquelle sont limitées certaines de nos autres données. Turner employait l'ingénieuse méthode de superposition qui augmente l'intensité des faisceaux observés et permet des mesures visuelles.

Peyrot donne pour le benzène

$$\Re = (34,8 \pm 2,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{avec} \quad \lambda = 4358\text{\AA} \quad T = 297^\circ \text{ abs. ;}$$

la variation de \Re avec la longueur d'onde publiée par Turner permet de calculer alors

$$\Re = 7,80 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{avec} \quad \lambda = 5890\text{\AA} \quad T = 297^\circ \text{ abs.}$$

l'effet de la température étudié par Ramachandra Rao donne ensuite

$$\Re = 7,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{avec} \quad \lambda = 5890\text{\AA} \quad T = 293^\circ \text{ abs.}$$

Les autres données sont les suivantes

$$\begin{aligned} n &= 1,501 & \partial n / \partial P &= 50,6 \cdot 10^{-6} & n_g &= 1,00182 \\ d &= 0,879 & \beta &= 95,30 \cdot 10^{-6} & \Delta &= 0,415 ; \end{aligned}$$

l'ancienne formule de Vessot King conduit dans ces conditions à

$$\Re = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

et la formule (337)

$$\mathfrak{R} = 8,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1};$$

le résultat relatif à l'ancienne formule est plus près de l'expérience qu'il ne résultait du calcul de Cabannes [2, p. 237] parce que le coefficient de compressibilité adopté dans ce calcul était un peu trop petit.

Malgré l'accord apparent ci-dessus, la formule de Vessot-King n'est pas vérifiée pour le benzène parce que l'accord se ne maintient pas pour d'autres longueurs d'ondes. Quant à la formule (337), si elle semble ici un peu moins exacte que celle de Vessot-King, il faut remarquer toutefois que la différence entre le nombre théorique et le nombre expérimental reste inférieure à la limite d'erreur prévisible ; l'effet de la longueur d'onde est étudié au paragraphe suivant.

Nous avons encore les données voulues pour appliquer la formule (337) à l'eau ; ces données sont les suivantes

$$T = 293^{\circ} \text{ abs. } \lambda = 4358 \text{ Å } n = 1,340 \quad n_d = 1,000261 \quad \beta = 45,90 \cdot 10^{-6} \\ \partial n / \partial P = 15,45 \cdot 10^{-6} \text{ (extrapolé) } \quad \Delta = 0,088 \text{ (Peyrot [73])};$$

les résultats sont pour le rapport de Rayleigh :

expérimental	$1,84 \cdot 10^{-6}$
formule de Vessot-King	$1,92 \cdot 10^{-6}$
formule (337)	$2,23 \cdot 10^{-6};$

cette fois la formule (337) est inacceptable. Nous manquons de données pour appliquer (337) aux autres liquides étudiés par Peyrot : quant à la formule de Vessot-King, elle semble convenir pour onze d'entre eux, presque tous polaires ; elle ne convient pas pour les trois autres, c'est-à-dire le benzène, le toluène et le métaxylène pour lesquels elle conduit à des nombres trop faibles [73].

8. Variation du rapport de Rayleigh avec la longueur d'onde et la température. — Pour étudier la variation du rapport \mathfrak{R} en fonction de la longueur d'onde λ , c'est-à-dire la dispersion de \mathfrak{R} , il est commode de poser

$$\mathfrak{R} = \lambda^{-4} f(\lambda);$$

une première approximation consiste alors à regarder $f(\lambda)$ comme indépendant de la longueur d'onde. Dans le cas de l'air, cette

approximation est justifiée expérimentalement par l'étude du bleu du ciel et théoriquement en raison de la faible dispersion de l'indice de réfraction de ce gaz.

A propos des liquides, nous disposons des mesures de Rousset [59] et des mesures de Turner [68]. Rousset a étudié certains mélanges binaires au voisinage de leur point critique de dissolution, à une température légèrement différente de la température critique; les mélanges binaires sont sans doute très analogues aux corps purs, mais ils diffusent plus de lumière, ce qui facilite les mesures. D'ailleurs, au lieu de mesurer le rapport \mathfrak{R} lui-même et pour ne pas être gêné par la diffusion secondaire, Rousset mesurait le coefficient d'absorption du mélange : ce coefficient a la même dispersion que \mathfrak{R} . Au total les mesures de Rousset, exécutées pour les trois radiations visibles de l'arc au mercure, confirment l'idée que $f(\lambda)$ ne dépend pas considérablement de la longueur d'onde.

Turner n'a étudié que le benzène : ses mesures de \mathfrak{R} ont porté sur un grand nombre de longueurs d'onde depuis $0,370\mu$ jusqu'à $0,644\mu$. Le tableau suivant résume l'essentiel des résultats, régularisés par un graphique :

λ	$f(\lambda)/f(546)$
400 m μ	1,50
450	1,30
500	1,12
546	1
600	1,00
640	1,04 ;

L'erreur sur f est inférieure à 5 %. Cette fonction passe par un minimum voisin de 0,98 en valeur relative pour une longueur d'onde qui est à peu près $570\text{ m}\mu$. La température était de 23° . Cette variation de f est incompatible avec la formule de Vessot-King (339) qui ne prévoit qu'une dispersion beaucoup plus faible et sans minimum. Turner a cru qu'elle s'accordait au contraire à peu près avec la relation

$$(341) \quad f = A/(p_0 - p)^2$$

où A est une constante, p la fréquence de l'onde incidente, p_0 la fréquence propre — supposée unique — de la molécule dans l'ultra-violet ; cette fréquence, déterminée en représentant l'indice en

fonction de la longueur d'onde à l'aide de la formule de Sellmeier, est 1800 Å. Mais, justement, remplaçons dans la formule de Vessot-King, l'indice par son expression tirée de la formule de Sellmeier, f prend, à peu près, la forme (341). Il est donc difficile de souscrire à l'opinion de Turner. D'ailleurs la formule (341) donne, pour $\lambda = 400 \text{ m}\mu$,

$$f(\lambda)/f(546) = 1,3$$

seulement.

Il est impossible de savoir si la formule nouvelle (337) donne un accord meilleur au sujet de la dispersion de \Re parce que la variation avec la longueur d'onde de $\partial n/\partial P$ n'a pas été étudiée dans le cas du benzène. Notons cependant que la formule (337) est assez complexe et peut conduire, même pour des dispersions simples de n , n_0 et $\partial n/\partial P$ à une dispersion plus accidentée du rapport de Rayleigh :

Admettons que le minimum de \Re est atteint pour $\lambda = 589 \text{ m}\mu$, ce qui est une approximation suffisante pour le calcul qui suit. Posons, pour alléger l'écriture,

$$(342) \quad S \equiv (8.n. \frac{n_0 - 1}{M} . V.d.\partial n/\partial p) / [8.n. \frac{n_0 - 1}{M} . V.d.\partial n/\partial p - \beta(n^2 - 1)^2];$$

dérivons (337) membre à membre par rapport à la longueur d'onde. Nous regardons Δ comme constant. Il vient pour $\lambda = 589 \text{ m}\mu$.

$$(343) \quad \begin{aligned} \partial \log (\lambda^4 \Re) / \partial \lambda &\equiv \partial \log f / \partial \lambda \equiv \left[\frac{4}{n} - \frac{8n}{n^2 + 1} + \frac{S}{n} - 4(S-1) \frac{n}{n^2 - 1} \right] \partial n / \partial \lambda \\ &+ S. \frac{1}{n_0 - 1} . \partial n_0 / \partial \lambda + S \frac{1}{\partial n / \partial P} . \partial^2 n / \partial P \partial \lambda = 0, \end{aligned}$$

ce qui conduit pour le benzène à 20° à

$$[\partial^2 n / \partial P \partial \lambda] / (\partial n / \partial P) = -1,7.10^{-5};$$

la longueur d'onde est exprimée en $\text{m}\mu$. Le résultat doit être regardé seulement comme un ordre de grandeur.

Or, voici ci-dessous un tableau des valeurs de

$$(344) \quad (\partial^2 n / \partial P \partial \lambda) / (\partial n / \partial P)$$

pour différents composés. Les premiers nombres, jusqu'à l'acétone compris, sont déduits des mesures de $\partial n/\partial P$ publiées par Eisele [67], les suivants des mesures de Himstedt et Wertheimer [66]. La première colonne du tableau donne la substance, la seconde la température approximative de mesure, la troisième la valeur

du rapport (344) calculée entre 653 et 589m μ ; la colonne suivante donne le même rapport calculé entre 589 et 546 m μ . Sur une même substance, les mesures aux différentes longueurs d'ondes n'ont pu être effectuées rigoureusement à la même température ; les corrections à prévoir de ce fait sont notées dans la dernière colonne, avec le signe + quand ces corrections, difficiles à évaluer exactement, auraient pour effet d'accroître l'écart entre les deux valeurs de (344) inscrites en regard, avec le signe — dans le cas contraire et avec le signe 0 quand elles semblent négligeables :

Toluène	15°	— 3,4.10 ⁻⁵	— 14.10 ⁻⁵	—
Anisol	10,2	13	45	+
Alcool benzylique	14,4	17	1,8	0
Orthonitrotoluène	15	1,3	1,7	—
Ethylbenzène ...	14,3	1,1	27	0
Nitrométhane....	19	22	2,5	0
Acétone	16	5,5	17	—
Chloroforme	15	7,6	31	—
Hexane	12,5	28	87	—
Bromobenzène ...	11,7	37	9,5	+
Chlorobenzène ...	8,8	20	45	0
Nitrobenzène	9 à 10			trop incertain
Chloroforme	15	7,6	31	—

Les valeurs de $\partial n / \partial P$ sont données par les auteurs avec 4 chiffres significatifs ; comme les différentes séries de mesures n'ont pas comporté de substance commune il est assez difficile d'avoir une idée exacte de la précision. Admettons, à tort ou à raison, que seuls les trois premiers chiffres significatifs sont justifiés ; l'erreur à craindre sur les nombres du tableau précédent est de 2.10^{-5} elle ne saurait en modifier profondément l'aspect :

La dispersion \mathcal{R} de pour le benzène serait explicable si celui-ci se comportait au point de vue de l'effet de la pression comme l'éthylbenzène.

Ajoutons quelques remarques sur l'effet de la température. Ramachandra Rao [37] a étudié en lumière blanche l'isopentane, le pentane normal, l'éther, les alcools méthylique, éthylique, l'acide acétique, le benzène, le nitrobenzène ; Krishnan [74] a étudié avec une cellule photoélectrique l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique normal ; enfin Jogarao [75], avec un spectrographe à fente large, a étudié le benzène, l'acide formique et l'acide acétique pour la longueur

d'onde 4358 Å et le nitrobenzène pour la longueur d'onde 4560 Å. Les mesures furent relatives et donnent pour chaque liquide le rapport

$$\mathcal{R}/\mathcal{R}_0,$$

où \mathcal{R} est le rapport de Rayleigh à une température quelconque et \mathcal{R}_0 le même rapport à une température choisie comme base. Ces trois expérimentateurs ne mesuraient pas exactement la même chose ; il existe toutefois trop de contradictions entre leurs résultats pour qu'on puisse en tirer une conclusion claire. Ainsi, à propos de l'acide acétique, Ramachandra Rao et Jogaro trouvent que le rapport de Rayleigh augmente avec la température d'environ 20 % dans un intervalle de 100° environ, cependant que Krishan trouve une diminution encore plus importante. Les formules théoriques ne prévoient qu'une variation faible, malgré la rapide augmentation de la compressibilité avec la température parce que la dépolarisation diminue beaucoup pour l'acide acétique dans les mêmes conditions. Nous avons néanmoins cru pouvoir admettre les nombres proposés avec un certain accord pour Ramachandra Rao et Jogarao pour le benzène : ils confirment les prévisions théoriques de (337) pour $\lambda = 5890$ Å et donnent

$$\partial\mathcal{R}/\partial T = 0,006\mathcal{R}.$$

9. Conclusions. — Nous avons établi avec des hypothèses restrictives une expression (337) du rapport de Rayleigh, valable pour un liquide comme l'argon ; les raisonnements ont été classiques, non quantiques ; le rôle de l'agitation thermique dans la structure de la lumière diffusée a été négligé.

Faute de données appropriées, nous avons tenté d'appliquer la formule obtenue à des liquides complexes. Il y a quelques symptômes de vérification satisfaisante avec le benzène, mais il n'en est pas de même avec l'eau. L'ancienne expression du rapport de Rayleigh donnée par Vessot-King, Rocard, Cabannes, n'est pas extrêmement différente de (337) : les deux expressions se confondent lorsque la formule de Lorenz-Lorentz est vérifiée. L'ancienne expression est supérieure à la nouvelle pour l'eau ; elle est également satisfaisante pour une dizaine d'autres liquides auxquels nous ne pouvons appliquer actuellement la formule (337).

La conclusion qui s'impose est que le sujet n'est pas épuisé :

il faut demander aux expérimentateurs encore un effort pour l'étude, à tous les points de vue possibles, des liquides les plus simples et aux théoriciens d'étendre l'utilité de leurs calculs, soit en partant d'hypothèses mécaniques plus exactes, soit d'avoir le courage d'aborder les problèmes relatifs à des molécules complexes.

10. Remarques sur le domaine critique. — Ornstein et Zernike [27] ont fait remarquer les premiers que les calculs de diffusion cessent d'être valables lorsque la densité simultanée ν_{12} ne tend pas assez vite vers le carré de la densité moléculaire ν^2 lorsque la distance $M_1 M_2$ augmente, ce qui a quelque chance de se produire dans le domaine critique ; ils ont essayé de compléter la théorie dans ce cas, mais nous ne pouvons les suivre dans le développement de leurs conceptions. Rocard a d'ailleurs montré que leurs conclusions sont inacceptables (voir [59]). Il s'agit là d'un problème intermédiaire entre celui de la diffusion ordinaire et celui de la diffusion des rayons X. La moyenne (269) doit s'écrire alors

$$W = \int_V \left\{ \nu_1 + \int (\nu_{12} - \nu^2) \cos [p(y_2 - y_1) - l(x_2 - x_1) - m(y_2 - y_1) - n(z_2 - z_1)] d\omega_2 \right\} \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_1' d\omega_1 ;$$

l, m, n . sont les paramètres directeurs de l'onde incidente ; la longueur d'onde est

$$2\pi/p = 2\pi/\sqrt{l^2 + m^2 + n^2} ;$$

pour la diffusion ordinaire, le cosinus est à confondre avec 1 ; pour la diffusion des rayons X, il doit être conservé tel que ; pour la diffusion intermédiaire il est à remplacer par les premiers termes du développement en série entière

$$\begin{aligned} \cos [p(y_2 - y_1) - l(x_2 - x_1) - m(y_2 - y_1) - n(z_2 - z_1)] &= 1 \\ - \frac{1}{2} [p(y_2 - y_1) - l(x_2 - x_1) - m(y_2 - y_1) - n(z_2 - z_1)]^2 &+ \dots \end{aligned}$$

ce qui conduit à la formule approchée

$$(345) \quad W = \int_V [\nu_1 + \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2 - \frac{1}{3} p(p+m) \int (\nu_{12} - \nu^2) r_{12}^2 d\omega_2] \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_1' d\omega_1.$$

Il est inutile de transformer de la même manière les moyennes W_I, W_{II} , etc., parce qu'il est impossible d'arriver à quelque ré-

sultat simple. En gros, dans la diffusion ordinaire, ces moyennes sont négligeables, puisqu'en les laissant de côté, on aboutit à la formule de Vessot-King. Admettons qu'il en soit de même pour la diffusion intermédiaire, c'est-à-dire pour un fluide voisin de l'état critique. Alors (345) contient deux conclusions intéressantes qu'il est légitime de généraliser pour un mélange binaire, qui présente un point critique de dissolution étudié, à la concentration critique :

1° en fonction de la longueur d'onde le rapport de Rayleigh est de la forme

$$(346) \quad \mathfrak{R} = A\lambda^{-4} - B\lambda^{-6}$$

où A sûrement et B très probablement, parce que les molécules tendent à se grouper en laissant des vides lorsque le fluide est soumis aux conditions critiques ou à des conditions voisines, sont des constantes positives. (346) peut encore s'écrire à la précision des expériences

$$\mathfrak{R} = A\lambda^{-n}$$

où n est un exposant plus petit que 4.

Effectivement Rousset [59] a montré, en mesurant non le rapport de Rayleigh mais le coefficient d'absorption et non pas avec un fluide pur, mais avec un mélange, que l'exposant n , d'abord égal à 4, diminue, au moins pour certains mélanges, lorsque la température tend vers la température critique de dissolution. Le phénomène a été observé avec les mélanges

eau-acide isobutyrique,

aniline-cyclohexane ;

il ne se manifeste pas avec les mélanges

hexane-nitrobenzène,

eau-triéthylamine.

2° le paramètre m est donné par la relation

$$m = p \cos \theta$$

où θ est l'angle d'« observation », compris entre 0 et π radians, formé par la direction d'observation avec la direction de la lumière incidente. Les observations usuelles sont faites avec

$$\theta = \pi/2 ;$$

d'après (345) l'intensité diffusée est plus petite, toutes choses égales d'ailleurs, pour un angle d'observation $\pi - \theta$ que pour

l'angle θ (supposé plus petit que $\pi/2$) : la diffusion arrière est moins intense que la diffusion avant. Ce phénomène a été mis en évidence par Rousset pour les trois mélanges

eau-acide isobutyrique,
aniline-cyclohexane,
aniline-essence de térébenthine ;

l'observation a été négative avec les mélanges

hexane-nitrobenzène,
eau-triéthylamine,
sulfure de carbone-alcool méthylique.

Ce sont donc apparemment les mêmes mélanges qui présentent les deux phénomènes ; ces deux phénomènes augmentent beaucoup naturellement quand la température tend vers la température critique et s'estompent au cas contraire. Il faut admettre que pour les autres mélanges, la structure « fine » a un « grain » qui reste négligeable devant la longueur d'onde même jusqu'au point critique.

Rousset a encore établi une autre propriété importante des mélanges binaires. Utilisons le montage habituel : la lumière incidente est complètement dépolarisée, l'angle d'observation est égal à $\pi/2$. Mesurons le rapport de dépolarisation Δ , éliminons l'effet de la diffusion secondaire : le rapport de dépolarisation tend vers 0, quand la température tend vers la température critique. Ce résultat doit évidemment être encore valable, pour un fluide pur constitué de molécules isotropes — lequel d'ailleurs de toute manière, à l'exemple du tétrachlorure de carbone, ne dépolarise jamais beaucoup la lumière. Théoriquement, dans le cas des molécules isotropes, le rapport de dépolarisation est donné par (330) ; dans cette expression figure un dénominateur qui varie comme la compressibilité et augmente beaucoup au voisinage du point critique ; le numérateur est proportionnel à H défini par (320) ; il est difficile de prouver rigoureusement que ce numérateur reste petit quand la température tend vers la température critique ; il convient toutefois de remarquer que les intégrales qui constituent H sont analogues ou identiques à celles qui figurent dans le terme correctif de F de la formule de Lorenz-Lorentz (voir 245) et qui, pour cette raison, sont sûrement petites. Il semble donc qu'encore ici il y a accord entre la théorie et l'expérience.

Un autre phénomène a été découvert par R. S. Krishnan [60], [74] : il s'observe en plaçant un polariseur rectiligne sur le faisceau incident ; le faisceau incident et la direction d'observation sont rectangulaires et, par exemple horizontaux ; le vecteur électrique de l'onde incidente est également horizontal. D'après la théorie ordinaire de la diffusion la lumière recueillie est complètement dépolarisée. Cette affirmation est effectivement confirmée par l'étude de l'alcool méthylique, l'acétone, le chlorobenzène, l'heptane normal, l'alcool allylique, l'acide propionique et l'acide butyrique normal ; elle est mise en défaut au contraire par le mélange de composition critique sulfure de carbone-alcool méthylique, par d'autres mélanges [85], par l'acide formique et l'acide acétique. Cette dépolarisation disparaît d'ailleurs par élévation de température. Krishnan explique ce phénomène par l'existence d'agrégats moléculaires qui ne seraient pas très petits devant la longueur d'onde et indique une formule, valable avec des hypothèses très générales, qui est vérifiée de manière satisfaisante.

Le phénomène de Krishnan s'observe également avec les verres [76] et les solutions colloïdales [77] ; son interprétation présente alors des nuances qu'il n'est pas question d'examiner ici. Bornons-nous à remarquer à propos des liquides que 1° ce phénomène n'est pas inexplicable d'après la théorie pour un fluide à molécules isotropes voisin de l'état critique ; mais pour y parvenir, il faudra tenir compte dans le développement en série par rapport à la polarisabilité qui représente la diffusion, de termes de rang élevé et supposer en même temps, naturellement que le « grain » du liquide n'est pas très petit devant la longueur d'onde ; 2° ce phénomène paraît s'expliquer plus naturellement pour un liquide à molécules fortement anisotropes : l'interprétation apparaît alors dès l'étude du premier terme du développement en série à condition de supposer que les molécules voisines n'ont pas des orientations indépendantes, et cela même à des distances non très petites devant la longueur d'onde : cette propriété n'est pas forcément liée à l'existence d'une forte compressibilité et peut se présenter hors du domaine critique. La deuxième interprétation peut convenir pour l'acide formique et l'acide acétique ; pour le mélange sulfure de carbone-alcool méthylique, il faut sans doute envisager l'intervention des deux interprétations à la fois.

Le lecteur remarquera que ce paragraphe se termine sans qu'il

soit fait allusion au point critique proprement dit, défini par la présence, à un certain niveau dans le liquide d'une zone de mirage. C'est parce qu'il s'agit là d'un phénomène qui n'a jamais été observé au point de vue de la diffusion de la lumière et dont l'étude théorique présente au point de vue optique d'énormes difficultés qu'il n'est pas urgent de vaincre.

Le présent mémoire n'aurait pu paraître sans les conseils et les encouragements que ne m'ont pas ménagés MM. J. Cabannes et Y. Rocard. Je leur en exprime ici ma profonde reconnaissance.



RÉFÉRENCES

1. ROCARD (Y.). — *Annales de physique* ; X, 1928, p. 117 à 231.
2. CABANNES (J.) avec la collaboration de ROCARD (Y.). — *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris 1929.
3. GIBBS (J.-W.). — *Principes élémentaires de Mécanique Statistique* ; traduction française par CORSERAT (F.) et ROSSIGNOL (J.) ; Paris 1926. Voir également BOREL (E.). — *Mécanique statistique classique*, rédigé par PERRIN (F.) ; Paris 1925.
4. SLATER (J.-C.). — *Phys. Rev.* ; **38**, 1931, p. 237.
Voir également.
UHLING (E.-A.) et UHLENBECK (G.-E.). — *Phys. Rev.* ; **43**, 1933, p. 552,
UHLING (E.-A.). — *Phys. Rev.* ; **46**, 1934, p. 917.
UHLENBECK (G.-E.) et BETH (E.). — *Physica* ; **3**, 1936, p. 729.
LÉON GROPPER. — *Phys. Rev.* ; **50**, 1936, p. 963 et **51**, 1937, p. 50.
5. MAGAT (M.). — *Annales de physique* ; **6**, 1936, p. 108 à 189.
6. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc.* ; **149**, 1935, p. 1.
7. MÜLLER (H.). — *Phys. Rev.* ; **50**, 1936, p. 547.
8. PRINS (J.-A.) et PETERSEN (H.). — *Physica* ; **3**, 1936, p. 147.
9. *Handbuch der Radiologie* ; tome VI, 2^e partie, p. 205 ; Leipzig 1934.
10. LORENTZ (H.-A.). — *Proc. Amst.* ; **13**, 1910, p. 92.
11. YVON (J.). — *Actualités scientifiques et industrielles* ; n° 203, Paris 1935.
12. BRILLOUIN (L.). — *Les statistiques quantiques et leurs applications* ; tome I. p. 91, Paris 1930.
13. SMOLUCHOWSKI (M.). — *Ann. der Phys.* ; **25**, 1908, p. 205 à 226.
14. ORNSTEIN (L.-S.) et ZERNIKE (F.). — *Proc. Amsterdam* ; **17**, 1914, p. 793.
15. ZERNIKE (F.) et PRINS (J.-A.). — *Zeit. f. Phys.* ; **41**, 1927, p. 184.
16. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1933, p. 165.
17. EINSTEIN (A.). — *Ann. der Phys.* ; **33**, 1910, p. 1275 à 1298.
18. BRILLOUIN (L.). — *Ann. de Phys.* ; **17**, 1921, p. 103.
19. BRILLOUIN (L.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 153.
20. LUCAS (R.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 773.
21. BRILLOUIN (L.). — Livre jubilaire de M. M. Brillouin ; Paris 1936, p. 213.
22. BORN et KARMAN. — *Phys. Zeit.* ; **13**, 1912, p. 297.
23. GOUY. — *C. R.* ; **115**, 1892, p. 720 ; **116**, 1893, p. 1289 ; **121**, 1895, p. 201.
24. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1933 ; p. 533.
25. URSELL. — *Proc. Camb. Phil. Soc.* ; **23**, 1927, p. 685.
26. FOWLER (R.-H.). — *Statistical Mechanics* ; Cambridge, 1929, p. 169.
27. ORNSTEIN (L.-S.) et ZERNIKE (F.). — *Phys. Zeit.* ; **27**, 1926, p. 761.
28. DIDLAUKIES. — *Ann. der Phys.* ; **5**, 1930, p. 205.
29. GINGRICH (N.-S.) et WARREN (B.-E.). — *Phys. Rev.* ; **46**, 1934, p. 248.
30. RAMAN et RAMANATHAN. — *Phil. Mag.* ; **45**, 1923, p. 213 à 224.
31. KIRKWOOD (J.-G.). — *J. chem. Phys.* ; **3**, 1935, p. 300.

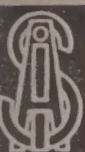
32. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1930, p. 246.
33. LUCAS (R.) et BIQUARD (P.). — *Revue d'acoustique* ; **3**, 1935, p. 198.
34. DE MALLEMANN (R.). — *Revue générale des Sciences* ; **38**, 1927, p. 453 à 479.
35. PARTHASARATHY (S.). — *Indian J. of Phys.* ; **7**, 1932, p. 243.
36. GOLDET (A.). — *C. R.* ; **197**, 1933, p. 1612.
37. RAMACHANDRA RAO. — *Indian J. of Phys.* ; **2**, 1927, p. 61.
38. RAMAN (C.-V.) et KRISHNAN (K.-S.). — *Proc. Roy. Soc* ; **117**, 1928, p. 589.
39. REICHE. — *Ann. der Phys.* ; **50**, 1915, p. 1 et p. 121.
40. DE MALLEMANN (R.). — *C. R.* ; **187**, 1928, p. 536 et p. 889.
41. BOUHET. — *Ann. de Phys.* ; **15**, 1931, p. 6.
42. KEYES (F.-G.) et KIRKWOOD (J.-G.). — *Phys. Rev.* ; **37**, 1931, p. 202.
43. ERRERA (J.). — *Polarisation diélectrique* ; Paris, 1928.
44. CAGNIARD (L.). — Les variations du pouvoir inducteur spécifique des fluides ; *Mémorial des Sciences Physiques* ; Paris 1931.
45. WATSON (H.-E.) GUNDRU RAO (G.) et RAMASWAMY (K.-L.). — *Proc. Roy. Soc.*, **132**, 1936, p. 569 à 585.
46. PHILLIPS. — *Proc. Roy. Soc.* ; **47**, 1920, p. 234.
47. KEESOM (W.-H.). — *C. R.* ; **183**, 1926, p. 26.
48. WOLFKE et KEESOM. — *Comm. Leiden* **171** b.
49. LENNAN (J.-Mc.), JACOBSEN (R.-C.), WILHELM (J.-O.). — *Trans. Roy. Soc. Canada* ; section III, **24**, 1930, p. 37 à 46.
50. TANGL. — *Ann. der Phys.* ; **23**, 1907, p. 559 et **26**, 1908, p. 59.
51. BODAREU. — *Cim.* ; (6), **7**, 1914, p. 165 à 178.
52. UHLIG (H.-H.), KIRKWOOD (J.-G.) et KEYES (F.-G.). — *J. Chem. Phys.* ; **1**, 1933, p. 155.
53. MICHELS (A.), JASPERS (A.) et SANDERS (P.). — *Physica* ; **1**, 1934, p. 627.
54. FAJANS. — *Zeit. f. phys. Chem.* ; **24** B, 1934, p. 98.
55. HOLBORN et OTTO. — *Zeit. f. Phys.* ; **38**, 1926, p. 359 et mémoires antérieurs.
56. DE SMEDT (J.) et KEESOM (W.-H.). — *J. de phys.* ; **6**, 1923, p. 144.
57. MENKE (H.). — *Phys. Zeit.* ; **33**, 1932, p. 593.
58. WÜSTHOFF (P.). — *Ann. der phys.* ; **27**, 1936, p. 312.
59. ROUSSET (A.). — *Ann. de phys.* ; **5**, 1936, p. 5 ; et *J. de Phys.* ; **6**, 1935, p. 507.
60. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian acad.* ; **1**, 1934, p. 211.
61. YVON (J.). — *C. R.* ; **202**, 1936, p. 212.
62. CABANNES (J.). — *Ann. de Phys.* ; **15**, 1921, p. 1.
63. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.* ; **25**, 1918, p. 373.
64. TYRER. — *J. chem. Soc.* ; **103**, 1913, p. 1675.
65. ZEHNDER et ZEHNDER et RÖNTGEN. — *Tables de Landolt*.
66. HIMSTEDT (F.) et WERTHEIMER (I.). — *Ann. der Phys.* ; **67**, 1922, p. 395.
67. EISELE (I.). — *Ann. der phys.* ; **76**, 1925, p. 400.
68. TURNER (A.-F.). — Visuelle Helligkeitsmessungen der Rayleigh-Streuung des Benzols in Abhängigkeit von der Wellenlänge ; Dissertation, Berlin 1934.
69. LOWERY. — En particulier tables de Landolt.
70. CANALO (E.) et PEYROT (P.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 998.
71. VENKATESWARAN (S.). — *Phil. Mag.* ; **14**, 1932, p. 258.
RANGANADHAM (S.-P.). — *Indian J. of Phys.* ; **7**, 1932, p. 353.
KRISHNAN (K.-S.) et SIRCAR (A.). — *Indian J. of Phys.* ; **6**, 1931, p. 193.
MITRA (S.-M.). — *Zeits. f. Phys.* ; **96**, 1935, p. 29.

72. ROUSSET (A.). — *C. R.* ; **202**, 1936, p. 654.
 73. PEYROT (P.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 1512.
 74. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 126.
 75. JOGARAO (Ch.-V.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 377.
 76. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 211.
 77. DAURE (P.), KASTLER (A.) et TISSIER (R.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 126 S.
 78. BERNAL (J.-D.). — *Faraday Society* ; congrès de 1936, communication 6.
 79. MAYER (J.-E.). — *J. chem. Phys.* ; **5**, 1937, p. 67.
MAYER (J.-E.) et ACKERMANN (P.-S.). — **5**, 1937, p. 74.
 80. HÖLEMANN (P.). — *Zeits. f. phys. Chem.* ; **32**, 1936, p. 353 à 386.
 81. BOY (S.-F.). — *Proc. Soc.* ; **144**, 1934, p. 643 et p. 655.
 82. RAMA RAO (B.-S.). — *Proc. Indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 240 à 243 et p. 244 à 248.
 83. PARTHASARATHY. — *Indian J. of Phys.* ; **8**, 1934, p. 275.
 84. GANS (R.) et STUART (H.-A.). — *Zeits f. Phys.* ; **86**, 1933, p. 765.
 85. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **2**, 1935, p. 221.
 86. STEWART (C.-W.). — *Rev. Modern Phys.* ; **2**, 1930, p. 116.
 87. RANDALL (J.-T.). — *Faraday Society* ; congrès de 1936 ; communication 11.
 88. Consulter :
BERNAL et FOWLER. — *Jour. chem. Phys.*, **1**, 1933, p. 515.
MAGAT [5].
LONDON. — *Proc. Roy. Soc.* ; **153**, 1936, p. 576.
A propos des travaux de Andrade voir l'exposé récent de FRENKEL (J.).
— *Faraday Society* ; congrès de 1936 ; communication 3.
BAUER (E.), MAGAT (M.) et SURDIN (M.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 441.
[89] LUCAS (R.). — *J. de physique* ; **8**, 1937, p. 41.
- La bibliographie est à compléter par celle donnée dans les mémoires [1] et [2] et par la thèse de P. Peyrot (Paris, 1937) qui vient de paraître.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
CHAPITRE IV. — Théorie cinétique de la constante diélectrique d'un liquide monoatomique non polaire. Théorie de la réfraction.....	II-61
CHAPITRE V. — Diffusion de la lumière.....	II-87

Saint-Amand (Cher), France. — Imprimerie R. BUSSIÈRE. — 23-6-1937.



ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE MM.



F. ENRIQUES

De l'Académie Dei Lincei
Professeur à l'Université de Rome

**PHILOSOPHIE ET HISTOIRE
DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE**

Ch. FABRY

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences

OPTIQUE

E. FAURÉ-FREMIET

Professeur au Collège de France

BIOLOGIE

(Embryologie et Histogenèse)

Ch. FRAIPONT

Professeur à la Faculté des Sciences
de Liège

PALÉONTOLOGIE

**ET LES GRANDS PROBLÈMES
DE LA BIOLOGIE GÉNÉRALE**

Maurice FRECHET

Professeur à la Sorbonne

ANALYSE GÉNÉRALE

M. L. GAY

Professeur de Chimie-Physique
à la Faculté des Sciences de Montpellier

THERMODYNAMIQUE ET CHIMIE

J. HADAMARD

Membre de l'Institut

**ANALYSE MATHÉMATIQUE
ET SES APPLICATIONS**

Victor HENRI

Professeur à l'Université de Liège

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE

A. F. JOFFÉ

Directeur de l'Institut Physico Technique
de Leningrad

PHYSIQUE DES CORPS SOLIDES

A. JOUNIAUX

Professeur à l'Institut de Chimie de Lille

CHIMIE ANALYTIQUE

(Chimie-Physique, minérale
et industrielle)

N. K. KOLTZOFF

Directeur de l'Institut de Biologie
expérimentale de Moscou

Membre honoraire R. S. Edinburgh

**LA GÉNÉTIQUE ET LES PROBLÈMES
DE L'ÉVOLUTION**

P. LANGEVIN

Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France

I. — RELATIVITÉ

II. — PHYSIQUE GÉNÉRALE

Louis LAPICQUE

Membre de l'Institut
Professeur à la Sorbonne

**PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE
DU SYSTÈME NERVEUX**

A. MAGNAN

Professeur au Collège de France

MORPHOLOGIE

DYNAMIQUE

ET MÉCANIQUE DU MOUVEMENT

Ch. MARIE

Directeur de Laboratoire
à l'Ecole des Hautes Etudes

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE

Ch. MAURAIN

Membre de l'Institut
Doyen de la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Physique du Globe

PHYSIQUE DU GLOBE

André MAYER

Professeur au Collège de France

PHYSIOLOGIE

Henri MINEUR

Astronome à l'Observatoire de Paris
Maître de Recherches

ASTRONOMIE STELLAIRE

Ch. MUSCELEANU

Professeur à la Faculté des Sciences
de Bucarest

PHYSIQUE GÉNÉRALE ET QUANTA

M. NICLOUX

Professeur à la Faculté de Médecine
de Strasbourg

CHIMIE ANALYTIQUE

(Chimie organique et biologique)

P. PASCAL

Correspondant de l'Institut
Professeur à la Sorbonne et à l'Ecole
Centrale des Arts et Manufactures

CHIMIE

GÉNÉRALE et MINÉRALE

Ch. PÉREZ

Professeur à la Sorbonne
BIOLOGIE ZOOLOGIQUE

CATALOGUE SPÉCIAL SUR DEMANDE



ACTUALITÉS SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

PUBLIÉES SOUS LA DIRECTION DE M^M.



J. PERRIN

Membre de l'Institut
Prix Nobel de Physique
Professeur à la Faculté des Sciences
de Paris

ATOMISTIQUE

Marcel PRENANT

Professeur à la Sorbonne

- I. — BIOLOGIE ÉCOLOGIQUE
II. — LEÇONS DE ZOOLOGIE

A. REY

Professeur à la Sorbonne
HISTOIRE DES SCIENCES

Y. ROCARD

Maître de Recherches

THÉORIES MÉCANIQUES
(Hydrodynamique-Acoustique)

R. SOUÈGES

Chef de Travaux
à la Faculté de Pharmacie

EMBRYOLOGIE
ET MORPHOLOGIE VÉGÉTALES

TAKAGI

Professeur à l'Université Impériale de Tokyo
MATHÉMATIQUES GÉNÉRALES

TAMIYA-(HIROSHI)

Membre du Tokugawa Biologischen
Institut-Tokyo

BIOLOGIE (Physiologie cellulaire)

A. TCHITCHIBABINE

Membre de l'Académie des Sciences
de l'U. R. S. S.

CHIMIE ORGANIQUE
(Série hétéroocyclique)

Georges TEISSIER

Sous-directeur de la Station
Biologique de Roscoff

BIOMÉTRIE
ET STATISTIQUE BIOLOGIQUE

G. URBAIN

Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
THÉORIES CHIMIQUES

Pierre URBAIN

Maître de Conférences à l'Institut
d'Hydrologie et de Climatologie de Paris

GÉOCHIMIE

Y. VERLAINE

Professeur à l'Université de Liège
PSYCHOLOGIE ANIMALE

P. WEISS

Membre de l'Institut
Directeur de l'Institut de Physique
de l'Université de Strasbourg

MAGNÉTISME

R. WURMSER

Directeur du Laboratoire de Biophysique
de l'Ecole des Hautes Etudes

BIOPHYSIQUE

Actualités Scientifiques et Industrielles

Série 1937 (suite) :

- | | |
|---|--------|
| 504. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Science fondée axiomatiquement. | 5 fr. |
| 505. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Son domaine. | 8 fr. |
| 506. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Cycles et interférences du juridique. | 6 fr. |
| 507. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Les Lois. Le résidu « G ». | 6 fr. |
| 508. G. et ED. GUILLAUME. L'Economie rationnelle. Théories mathématiques. | 15 fr. |
| 509. MORICE LETORT. Les Conceptions actuelles du Mécanisme des réactions chimiques (Cinétique chimique). Première partie : Généralités. Processus élémentaires. | 15 fr. |
| 510. MORICE LETORT. Les Conceptions actuelles du Mécanisme des réactions chimiques (Cinétique chimique). Deuxième partie : Analyse de la réaction globale. Conclusions. | 15 fr. |
| 511. D. M. GOMEZ. Les lois physiques de l'hémodynamique (Leur détermination piézo-graphique). | 12 fr. |
| 512. D. M. GOMEZ et A. LANGEVIN. La piézographie directe et instantanée (Ses applications aux études d'hémodynamique ; contrôle des méthodes mécaniques). | 10 fr. |
| 513. G. A. NADSON. De certaines régularités des changements de la « Matière Vivante » sous l'influence des facteurs externes, principalement des rayons X et du radium. | 12 fr. |
| 514. G. A. NADSON. Changements des caractères héréditaires provoqués expérimentalement et la création de nouvelles races stables chez les levures. | 12 fr. |



LISTE COMPLÈTE A LA FIN DU VOLUME

